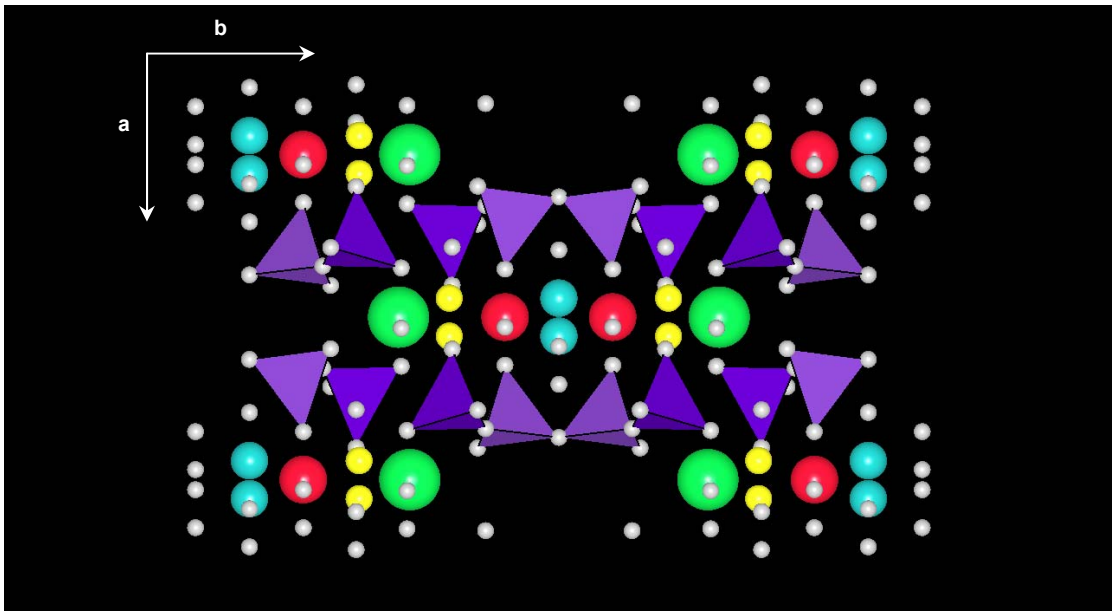
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ
Π.Μ.Σ. ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΚΛΑΔΟΣ: ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

ΕΛΕΝΗΣ Χ. ΘΕΟΔΟΣΟΓΛΟΥ

Πτυχιούχου Γεωλόγου

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΑΜΦΙΒΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2006

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΘΕΟΔΟΣΟΓΛΟΥ Χ. ΕΛΕΝΗ
Πτυχιούχος Γεωλογικού Τμήματος

ΜΕΛΕΤΗ ΑΣΒΕΣΤΑΜΦΙΒΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER (FTIR)

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας
Ημερομηνία προφορικής εξέτασης 4 Οκτωβρίου 2006

Συμβουλευτική Επιτροπή

Επίκουρος Καθηγητής Κορωναίος Αντώνιος, Επιβλέπων
Καθηγητής Χριστοφίδης Γεώργιος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Αναπληρωτής Καθηγητής Παρασκευόπουλος Κωνσταντίνος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Αφιερώνεται στους γονείς μου
για τη συμπαράσταση, την κατανόηση και
τη βοήθεια που μου προσέφεραν
κατά τη διάρκεια των σπουδών μου

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

		Σελ.
ΚΕΦ. 1	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	**1**
ΚΕΦ. 2	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	**4**
2.1	ΓΕΝΙΚΑ	**4**
2.2.	ΟΜΑΔΑ ΑΜΦΙΒΟΛΩΝ	**4**
2.2.1.	Εισαγωγή	**4**
2.2.2.	Δομή αμφιβόλων	**5**
2.2.3.	Κατανομή των στοιχείων στις διάφορες θέσεις	**8**
2.2.4.	Κρυσταλλοδομή αμφιβόλων	**11**
2.2.5.	Ονοματολογία	**11**
2.2.6.	Κατηγορίες αμφιβόλων	**13**
2.2.7.	Κατανομή στοιχείων	**16**
2.3	ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	**20**
2.3.1.	Γενικά	**20**
2.3.2.	Φασματοσκοπία	**22**
2.3.3.	Φασματοσκοπία δονήσεων	**23**
2.3.4.	Κανονικές δονήσεις	**24**
2.3.5.	Συχνότητα ομάδας (Ρίζες)	**26**
2.3.6.	Ένταση Κορυφών (Bond Intensity)	**27**
2.3.7.	Ποσοτικός Υπολογισμός	**27**
2.3.8.	Λήψη φάσματος	**28**
2.3.9.	Μετρήσεις	**28**
ΚΕΦ. 3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	**30**
3.1.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	**30**
3.2.	ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (PXRD)	**31**
3.3.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ EDS (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)	**44**
3.4.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER (Fourier Transformed Infrared spectroscopy, FTIR)	**47**

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦ. 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ **59**

4.1. ΓΕΝΙΚΑ **59**

4.2. ΟΜΑΔΕΣ ΑΚΤΙΝΟΛΙΘΩΝ, ΤΡΕΜΟΛΙΤΩΝ, ΜΑΓΝΗΣΙΟ-ΚΕΡΟΣΤΙΛΒΩΝ **60**

4.3. ΟΜΑΔΑ ΠΑΡΓΑΣΙΤΩΝ **61**

ΚΕΦ. 5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ **63**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ **66**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **67**

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.), στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας, στον κλάδο Πετρολογία-Γεωχημεία.

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier (FTIR) είναι μια μέθοδος που μπορεί να προσφέρει πολλές πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τη δομή των ορυκτών. Ακόμη, η επεξεργασία των δειγμάτων για τη λήψη του φάσματος είναι ευκολότερη από άλλες τεχνικές. Απαιτείται ελάχιστη ποσότητα υλικού, 1-2mg δείγματος ή επιφάνεια μερικών mm, ενώ ο χρόνος λήψης του φάσματος περιορίζεται σε λίγα λεπτά. Θα μπορούσαμε, δηλαδή, να πούμε ότι είναι μια αρκετά εύκολη και γρήγορη τεχνική συγκριτικά με άλλες μεθόδους (π.χ. PXRD). Ο στόχος της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων από φάσματα FTIR φυσικών κρυστάλλων γνωστών ασβεσταμφιβόλων, όπου θα παρατίθενται οι χαρακτηριστικές κορυφές της ομάδας και σε δεύτερο επίπεδο θα εξεταστεί η πιθανότητα διάκρισης των ειδών μεταξύ τους από χαρακτηριστικές για το κάθε είδος κορυφές. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν προέρχονται από διάφορες χώρες. Για τον ακριβή προσδιορισμό τους έγινε ανάλυση με Περιθλασίμετρο Κόνεως Ακτίνων Χ (PXRD) και Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο στο οποίο είναι ενσωματωμένο Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS). Η ανάλυσή τους έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών και στο Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο του Α.Π.Θ.

Τα θέματα που αναπτύσσονται στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης είναι:

Στο **δεύτερο** κεφάλαιο, μια σύντομη αναφορά στην ομάδα των αμφιβόλων και στην κατηγοριοποίησή τους σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας των Leake *et al.* (2003), καθώς και στις γενικές αρχές λειτουργίας της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου.

Στο **τρίτο** κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον ακριβή προσδιορισμό των δειγμάτων, όπως επίσης και τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο **τέταρτο** κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής περιγραφή των φασμάτων FTIR που λήφθηκαν και μια προσπάθεια απόδοσης των κορυφών με στοιχεία από βιβλιογραφικές αναφορές.

Στο **πέμπτο** κεφάλαιο αναπτύσσονται τα αποτελέσματα της μελέτης, τα σημεία εκείνα όπου θα πρέπει να μελετηθούν στο φάσμα FTIR ενός φυσικού κρυστάλλου για να διαπιστωθεί πρωτίστως αν ανήκει στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων και μετά το είδος του, εφόσον είναι εφικτό.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την Τριμελή Συμβουλευτική μου Επιτροπή, που απαρτίζεται από τον κ. Α. Κορωναίο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας (επιβλέποντα), τον κ. Γ. Χριστοφίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και τον κ. Κ. Παρασκευόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής για την άριστη συνεργασία που είχαμε, την αμέριστη βοήθειά τους και τη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής ειδίκευσης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ειδικά τον κ. Γ. Χριστοφίδη για την παραχώρηση των δειγμάτων Η2 και Η3 από τον πλουτωνίτη της Ξάνθης.

Ακόμη, ευχαριστώ τη χημικό κα. Τ. Ζορμπά, υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής για την πολύτιμη βοήθειά της στην ανάλυση και στην ερμηνεία των φασμάτων με τη μέθοδο FTIR, όπως επίσης και τον κ. Α. Δρακούλη, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας για την πολύτιμη βοήθειά του στην ανάλυση και στην ερμηνεία των δειγμάτων με τη μέθοδο Περιθλασιμετρίας Κόνεως με Ακτίνες Χ (PXRD). Ευχαριστώ τον κ. Σ. Οικονομίδη, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας για τις αναλύσεις στον Μικροαναλυτή (SEM-EDS) και την κα. Λ. Παπαδοπούλου για τη βοήθειά της σε διάφορα θέματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης αυτής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Β. Μέλφο, διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας και υπεύθυνο του Μουσείου Ορυκτολογίας-

Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας για την παραχώρηση ορυκτών που εκτίθενται στο Μουσείο και τον παρασκευαστή κ. Γ. Μιχαηλίδη του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας για την κατασκευή των στιλπνών τομών.

Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2006
Ελένη Χ. Θεοδόσογλου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης γίνεται μια προσπάθεια διάκρισης φυσικών ορυκτών της ομάδας των ασβεσταμφιβόλων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier (FTIR). Στόχος είναι η εύρεση κορυφών στο φάσμα που να χαρακτηρίζουν την ομάδα των ασβεσταμφιβόλων και σε δεύτερο στάδιο η διάκριση του ορυκτού είδους από χαρακτηριστικές κορυφές, ώστε να γίνεται εύκολα και γρήγορα η ταυτοποίηση τους με τη μέθοδο αυτή.

Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά στην ομάδα των αμφιβόλων και στην αρχή λειτουργίας της μεθόδου της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier.

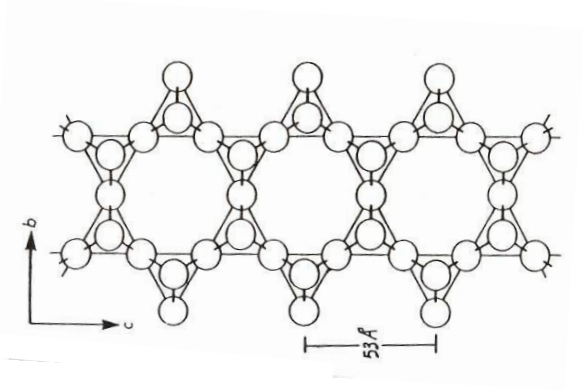
2.2. ΟΜΑΔΑ ΑΜΦΙΒΟΛΩΝ

2.2.1. Εισαγωγή

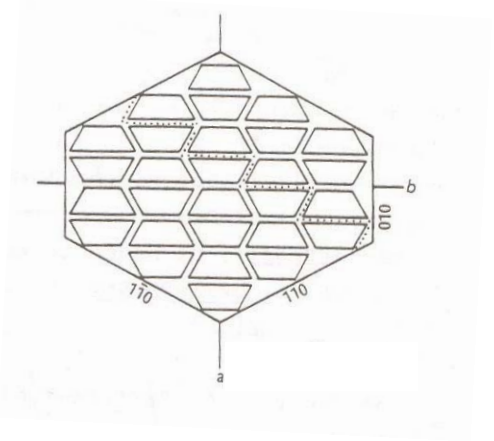
Η ομάδα των αμφιβόλων χαρακτηρίζεται από την παρουσία μεγάλου αριθμού μελών. Η μεγάλη αυτή χημική ποικιλία των αμφιβόλων οφείλεται στην περίπλοκη διάταξη των θέσεων των κατιόντων, στα διαφορετικά μεγέθη τους καθώς και στα διάφορα ανιόντα που περιβάλλουν τα κατιόντα. Αυτές οι δομές μπορούν να «φιλοξενούν» κατιόντα ιοντικής ακτίνας από 0,40 έως 1,40 Å. Όλα όμως τα κύρια κατιόντα του φλοιού και του μανδύα της Γης ανήκουν στο εύρος αυτό, γεγονός που καθιστά σχετικά δύσκολη τη μελέτη της ομάδας των αμφιβόλων.

2.2.2. Δομή αμφιβόλων

Η ομάδα των αμφιβόλων ανήκει στα ινοπυριτικά ορυκτά. Δομικά αποτελείται από ζεύγη ατέρμονων πυριτικών αλυσίδων (Σχ. 2.2.1), όπου τα διαδοχικά τετράεδρα πυριτίου μοιράζονται 2 και 3 οξυγόνα αντίστοιχα, έτσι ώστε η χημική μονάδα της αλυσίδας να είναι $(Si_8O_{22})^{12-}$ (Χριστοφίδης & Σολδάτος 1998). Η ανάπτυξη των αλυσίδων είναι παράλληλη στον κρυσταλλογραφικό άξονα c, με τις βάσεις των τετραέδρων να βρίσκονται στο επίπεδο bc των κρυσταλλογραφικών αξόνων. Οι διαδοχικές αλυσίδες είναι ανεστραμμένες και κατά τον άξονα b διατάσσονται κορυφή με κορυφή και βάση με βάση (Σχ. 2.2.2). Η σύνδεση των διπλών αλυσίδων μεταξύ τους, γίνεται με μια πληθώρα κατιόντων περιοδικά διατεταγμένων.



Σχήμα 2.2.1: Διπλή πυριτική αλυσίδα των αμφιβόλων. Η σύνδεση των αλυσίδων και η ανάπτυξή τους γίνεται παράλληλα στον άξονα c. (Χριστοφίδης & Σολδάτος 1998)

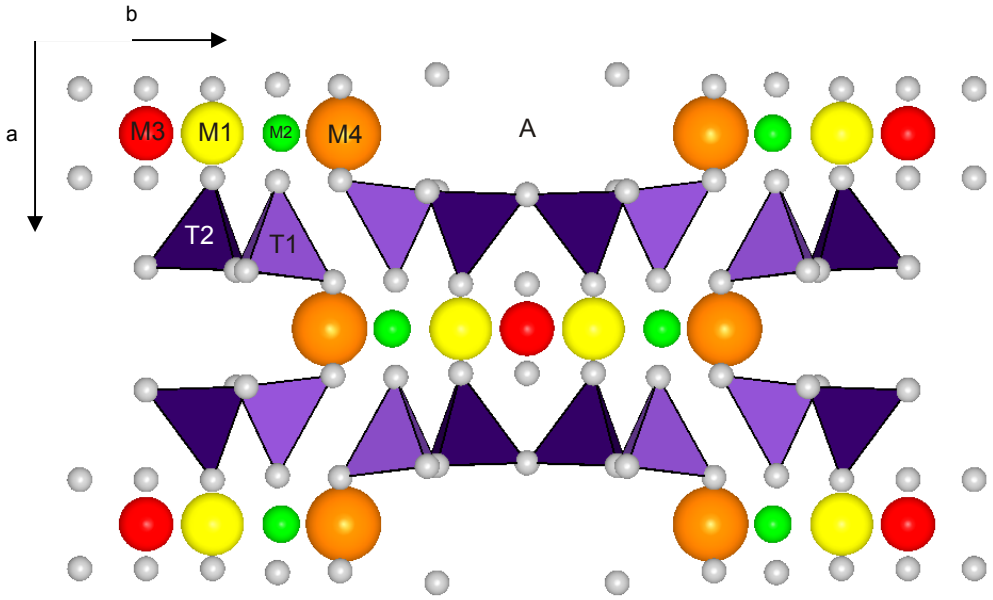


Σχήμα 2.2.2: Τα επίπεδα όπου ενώνονται οι διπλές πυριτικές αλυσίδες με τις γειτονικές τους βρίσκονται πάνω στο επίπεδο bc (Χριστοφίδης & Σολδάτος 1998).

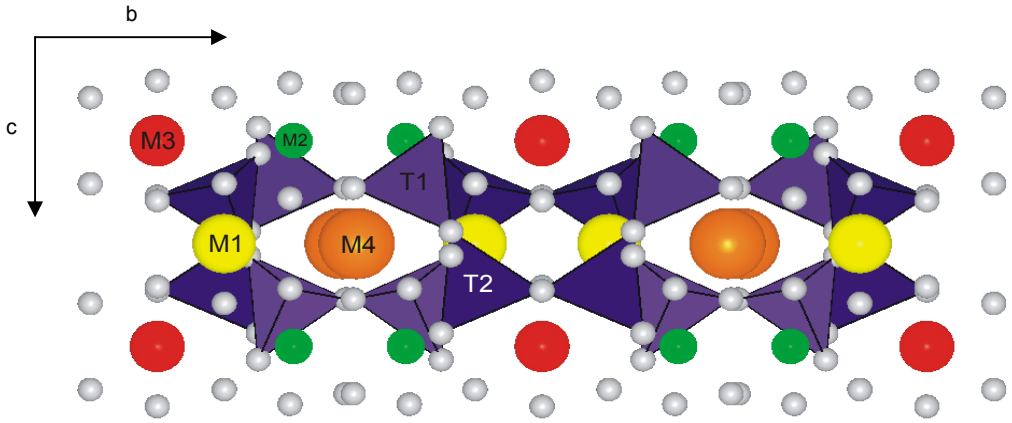
Τα οξυγόνα που ενώνονται από ζεύγη κατιόντων με αριθμό σύνταξης (Α.Σ.) 4 ονομάζονται συνδετικά (bridging) οξυγόνα. Οι βάσεις των αλυσίδων αποτελούνται από οξυγόνα που βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο και οι θέσεις τους αναφέρονται ως: το μη συνδετικό οξυγόνο (non bridging oxygen) O4 και τα συνδετικά οξυγόνα O5, O6 και O7. Τα τελευταία αυτά συνδετικά οξυγόνα συνδέονται μόνο με κατιόντα με Α.Σ. 4 (τετραεδρικά), (εκτός από τη θέση Α, ή την κενή θέση, που θα περιγραφεί παρακάτω) (Σχ. 2.2.3 και Σχ. 2.2.4). Το O4 βρίσκεται στην περιφέρεια της αλυσίδας και συνδέεται με ένα κατιόν με Α.Σ. 6 ή 8. Τα ακραία / κορυφαία οξυγόνα βρίσκονται σχεδόν στο επόμενο επίπεδο των ανιόντων. Αποτελούν τις μη συνδετικές θέσεις O1 και O2 και συνδέονται από τη μία πλευρά με κατιόντα με Α.Σ. 4 και από την άλλη πλευρά με κατιόντα με Α.Σ. 6 – 8. Ακόμη, σ' αυτό το επίπεδο ανιόντων υπάρχει ένα ανιόν που βρίσκεται μέσα στο δακτύλιο που σχηματίζει η διπλή αλυσίδα. Τα ανιόντα που βρίσκονται στη θέση O3, συνδέονται μόνο με κατιόντα με Α.Σ. 6. Σύμφωνα μ'αυτό, το ανιόν της O3 είναι τυπικά μονοσθενές, είτε OH^- είτε F^-, εκτός από τις οξειδωμένες ποικιλίες αμφιβόλων, όπου τη θέση μπορεί να καταλάβει το O^{2-}.

Οι θέσεις των κατιόντων αποτελούνται από τις τετραεδρικές T1 και T2, τις οκταεδρικές M1, M2 και M3, τη M4 με Α.Σ. 6 – 8 και τη θέση Α η οποία μπορεί να καταλαμβάνεται από ένα κατιόν με Α.Σ. 10 – 12 ή να είναι κενή. Οι θέσεις των κατιόντων T1 και T2 βρίσκονται στο κέντρο των τετραέδρων, ανάμεσα στα επίπεδα που ορίζουν τα οξυγόνα βάσης και κορυφής των διπλών αλυσίδων.

Οι θέσεις M βρίσκονται ανάμεσα σε δύο επίπεδα κορυφαίων οξυγόνων. Οι θέσεις M2 και M4 βρίσκονται στα όρια των γειτονικών αντίθετης διεύθυνσης αλυσίδων. Τα κατιόντα των θέσεων αυτών αναπτύσσουν ελκτικές δυνάμεις οι οποίες ενώνουν τις αλυσίδες μεταξύ τους παράλληλα προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες a και b. Οι θέσεις M2 και M4 αντιστοιχούν στις θέσεις με Α.Σ. 6 – 8 των πυροξένων. Τα κατιόντα των θέσεων M1 και M3 βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τα κατιόντα των θέσεων M2 και M4, αλλά περιβάλλονται και από τις δύο πλευρές από οξυγόνα κορυφής. Οι θέσεις αυτές είναι αντίστοιχες με τις οκταεδρικές θέσεις των κατιόντων των μαρμαρυγιών και άλλων φυλλοπυριτικών ορυκτών.



Σχήμα 2.2.3: Προβολή της δομής μονοκλινούς αμφιβόλου κατά το επίπεδο (001). Εμφανής είναι η κατανομή ιόντων στη δομή των αμφιβόλων. Οι δύο τετραεδρικές θέσεις συμβολίζονται με Τ1 και Τ2. Τα κατιόντα με Α.Σ. 6 βρίσκονται στις θέσεις Μ1 (κίτρινη σφαίρα), Μ2 (πράσινη σφαίρα) και Μ3 (κόκκινη σφαίρα), ενώ τα κατιόντα με Α.Σ. 6 – 8 στη θέση Μ4 (πορτοκαλί σφαίρα). Τα κατιόντα με Α.Σ. 10-12 καταλαμβάνουν τη θέση Α. (Ernst 1968, τροποποίηση)



Σχήμα 2.2.4: Προβολή της δομής μονοκλινούς αμφιβόλου κατά το επίπεδο (100). Εμφανής είναι η κατανομή ιόντων στη δομή των αμφιβόλων. Σύμβολα όμοια με το Σχ. 2.2.3. (Ernst 1968, τροποποίηση)

Σε μερικές αμφιβόλους κατά μήκος του άξονα b τα επίπεδα των κατιόντων στις M θέσεις είναι μεγαλύτερα από τα επίπεδα των γειτονικών στρωμάτων των κορυφαίων οξυγόνων. Στην περίπτωση αυτή, οι διπλές αλυσίδες των οξυγόνων τείνουν να απομακρυνθούν από το επίπεδο των κατιόντων κι έτσι διαταράσσεται πλήρως η ταξινομημένη δομή των αμφιβόλων (Whittaker 1949, Colville & Gibbs 1965).

Στο σημείο που ενώνονται οι διπλές αλυσίδες βάση με βάση δημιουργείται ένας μεγάλος κενός χώρος. Η θέση αυτή, που ονομάζεται A, αντιστοιχεί στην ενδοστρωματική θέση των μαρμαρυγιών που καταλαμβάνεται από K και μπορεί να περιέχει μεγάλα κατιόντα. Ωστόσο, στις αμφιβόλους λόγω των πολύ κοντινών γειτονικών διπλών αλυσίδων, το μέγεθός της είναι μικρότερο από αυτό των φυλλοπυριτικών ορυκτών.

2.2.3. Κατανομή των στοιχείων στις διάφορες θέσεις

Ο γενικός χημικός τύπος των αμφιβόλων είναι $A_{0-1}B_2C_5T_8O_{22}(OH)_2$ (Leake *et al.* 1997). Σε αμφιβόλους που η A θέση παραμένει κενή συμβολίζεται με _. Κατά Leake *et al.* (1997) στο χημικό τύπο αυτό οι θέσεις αντιστοιχούν σε:

A	1 θέση αμτ (ανά μονάδα τύπου)
B	2 M4 θέσεις αμτ
C	5 θέσεις που χωρίζονται σε 2 M1, 2 M2 και 1 M3 θέσεις αμτ
T	8 θέσεις σε 2 ομάδες των 4 θέσεων αμτ
“OH”	2 θέσεις αμτ

Τα ιόντα που συνήθως καταλαμβάνουν τις θέσεις αυτές (Leake *et al.* 1997) είναι:

_ κενή θέση ή K	Μόνο στην A
Na	Στην A ή στη B
Ca	Στη B ή στην A
Ιόντα L* τύπου: Mg, Fe^{2+}, Li και σπάνια ιόντα παρόμοιου μεγέθους όπως Zn, Ni, Co	Στη C ή στη B
Ιόντα M τύπου: Al	Στη C ή στην T
Fe^{3+} και πιο σπάνια Mn^{3+}, Cr^{3+}	Μόνο στη C
Ιόντα μεγάλου σθένους: Ti^{4+}	Στη C ή στην T
Zr^{4+}	Μόνο στη C
Si	Μόνο στην T
Ανιόντα: OH, F, Cl, O	Στην “OH”

*Τα ιόντα L τύπου είναι τα δισθενή Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, … και Li

Η σειρά με την οποία πληρώνονται οι θέσεις αυτές σύμφωνα με τους Leake *et al.* (1997) είναι η ακόλουθη:

1. Στην ομάδα T το άθροισμα των ατόμων ανά μονάδα χημικού τύπου (ααμτ, άτομα αμτ) πρέπει να είναι 8,00. Πρώτα τοποθετείται το Si, μετά το Al και τέλος το Ti.

2. Την ομάδα C καταλαμβάνουν 5,00 ααμτ. Πρώτα τοποθετείται η περίσσεια Al και Ti, εφόσον υπάρχει, από την πλήρωση των θέσεων της ομάδας T και μετά ακολουθούν με σειρά προτεραιότητας τα στοιχεία Fe^{3+}, V, Cr, Mn^{3+}, Zr, Mg, Zn, Ni, Co, Fe^{2+}, Mn^{2+} και Li.

3. Το άθροισμα των κατιόντων των θέσεων της ομάδας B πρέπει να είναι 2,00 αμτ. Τοποθετείται πρώτα η περίσσεια των κατιόντων των θέσεων της ομάδας C με ανεστραμμένη σειρά όμως, ξεκινώντας δηλαδή πρώτα από το Li, μετά το Mn^{2+} κλπ. και μετά ακολουθούν τα στοιχεία Ca, Sr, Ba και Na.

4. Η περίσσεια των στοιχείων των θέσεων της ομάδας Β τοποθετείται στη θέση της ομάδας Α με ανάστροφη σειρά απ' αυτή που περιγράφεται στο 3., αρχίζοντας από το Na και στο τέλος τοποθετείται όλο το K.

Η ομάδα Α αντιστοιχεί σε κατιόντα με Α.Σ. 10 – 12 που καταλαμβάνουν την κρυσταλλογραφική θέση Α. Στην ομάδα Β αντιστοιχούν τα κατιόντα με Α.Σ. 6 – 8 που βρίσκονται στη θέση Μ4, στην ομάδα C τα κατιόντα με Α.Σ. 6 των θέσεων Μ1, Μ2 και Μ3 και στην ομάδα Τ αντιστοιχούν τα τετραεδρικά κατιόντα Τ1 και Τ2. Η κατάληψη των θέσεων από τα διάφορα στοιχεία εξαρτάται από το μέγεθός τους, με την προϋπόθεση ότι η κυψελίδα θα βρίσκεται τελικά σε ουδέτερη κατάσταση, δε θα υπάρχει ούτε έλλειμμα, ούτε περίσσεια φορτίου (local charge balance).

Τα ανιόντα που παίρνουν μέρος στη δομή των αμφιβόλων είναι: το οξυγόνο που βρίσκεται σχεδόν πάντα στις θέσεις Ο1, Ο2, Ο4, Ο5, Ο6 και Ο7, ενώ η θέση Ο3 συνήθως περιέχει το μονοσθενές ΟΗ (ή F). Η έλλειψη του Η στις αμφιβόλους μπορεί να οφείλεται σε αντικατάσταση του ΟΗ από Ο, όπου ακολουθεί η αντικατάσταση ενός κατιόντος από ένα άλλο μεγαλύτερου θετικού φορτίου για την εξισορρόπηση του φορτίου (π.χ. σε μια οξυκεροστίλβη, Barnes 1930). Περίσσεια Η μπορεί να υπάρχει είτε με την προσθήκη ενός πρωτονίου από τα οξυγόνα σε σχέση με αυτά που καταλαμβάνουν την Ο3 ή από την παρουσία H_3O^+ στην Α θέση (Nicholls & Zussman 1955).

Όταν αναφερόμαστε στην ποικιλία των χημικών συστατικών των αμφιβόλων συνήθως αναφερόμαστε μόνο στα κατιόντα, γιατί η ποικιλία των ανιόντων σε σχέση με τις αντικαταστάσεις των κατιόντων είναι εξαιρετικά περιορισμένη. Η κατανομή των κατιόντων στις διάφορες θέσεις είναι αρκετά πολύπλοκη. Κάποιοι γενικοί κανόνες για τις Μ θέσεις είναι:

1. Η θέση Μ4 περιέχει πάντα το μεγαλύτερο ποσοστό των μεγάλων ή Β κατιόντων,

2. Τα κατιόντα της ομάδας C μεσαίου μεγέθους κατανέμονται σχεδόν τυχαία στις θέσεις Μ1 και Μ3, αν και υπάρχει μία τάση τα μεγαλύτερα κατιόντα να συγκεντρώνονται στη Μ3 και

3. Τα μικρότερα κατιόντα της ομάδας C τείνουν να συγκεντρώνονται στη θέση Μ2.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

2.2.4. Κρυσταλλοδομή αμφιβόλων

Εκτενείς κρυσταλλογραφικές μελέτες του 19ου αιώνα (Hawthorne 1981) έδειξαν ότι τα περισσότερα είδη αμφιβόλων κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα και έχουν συμμετρία ομάδας C2/m, ενώ κάποια είδη που κρυσταλλώνονται στο ρομβικό σύστημα έχουν συμμετρία ομάδας Pnma (Warren 1929, 1930, Warren & Modell 1930a, b).

2.2.5. Ονοματολογία

Η ονοματολογία των αμφιβόλων βασίζεται στη χημική τους σύσταση και στη συμμετρία του κρυστάλλου. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οποιοδήποτε υλικό έχει αυτό το χημικό τύπο δεν είναι αμφίβολος. Απαραίτητη προϋπόθεση για να ανήκει στην ομάδα αυτή είναι η ύπαρξη της διπλής πυριτικής αλυσίδας.

Μέχρι προσφάτως η ομάδα των αμφιβόλων χωριζόταν σε 4 ομάδες, δημιουργήθηκε όμως η ανάγκη αλλαγής της ονοματολογίας τους (Leake *et al.* 2003), επειδή το ποσοστό του Li καθοριζόταν πολύ σπάνια κι όλες οι εμπλουτισμένες σε Li γνωστές ποικιλίες των αμφιβόλων κατανέμονταν στη σειρά του χολμκουιστίτη (holmquistite) είτε του κλινοχολμκουιστίτη clinoholmquistite, ως μέλη της Mg-Fe-Mn-Li-ούχου ομάδας, ή στην ομάδα των Na-ούχων αμφιβόλων ως λικίτης (leakeite) ή κορνίτης (kornite). Άλλες, φτωχότερες σε Li Li-ούχες αμφίβολοι (Li > 0,25 ααμτ στο γενικό χημικό τύπο) χαρακτηριζόταν με το πρόθεμα «λιθιούχες», το οποίο προηγούνταν από το όνομα του ονόματος του είδους που καθοριζόταν από τους κανόνες ταξινόμησης όπου διακρινόταν και οι 4 ομάδες. Με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του Li, εμπόδιο που με τη μέθοδο Ιοντικής Μικροανάλυσης (Ion Probe) έχει ξεπεραστεί. Συνεπώς, έχουν ανακαλυφθεί νέα είδη αμφιβόλων εμπλουτισμένα σε Li τα οποία δεν μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IMA ’97 (Leake *et al.* 1997), καθώς οι χημικές τους συστάσεις βρίσκονται ανάμεσα σε ήδη υπάρχοντες ομάδες. Έτσι, οι κανόνες της IMA ’97 έπρεπε να αλλάξουν και στους νέους κανόνες ονοματολογίας

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

έπρεπε να ληφθεί υπόψη η πλήρης σειρά στερεών διαλυμάτων ανάμεσα στο Li και στο Na στις θέσεις της Β ομάδας.

Σύμφωνα λοιπόν με τους Leake *et al.* (2003) οι νέοι κανόνες και οι νέες ομάδες είναι:

1η Ομάδα

Όταν το άθροισμα των L τύπου ιόντων είναι ^{B}(Mg, Fe, Mn, Li) ≥ 1,50 ααμτ, τότε ανήκουν στην ομάδα των Mg-Fe-Mn-Li-ούχων αμφιβόλων.

2η Ομάδα

Όταν ^{B}(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li) ≤ 0,50, ^{B}(Ca, Na) ≥ 1,00 και το ^{B}Na < 0,50 ααμτ, τότε οι αμφίβολοι ανήκουν στις Ca-ούχες αμφιβόλους (συνήθως αλλά όχι σε κάθε περίπτωση, το ^{B}Ca είναι > 0,50).

3η Ομάδα

Όταν ^{B}(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li) ≤ 0,50, ^{B}(Ca, Na) ≥ 1,00 και το ^{B}Na κυμαίνεται από 0,50 έως 1,50 ααμτ, τότε ανήκουν στην ομάδα των Na-Ca-ούχων αμφιβόλων.

4η Ομάδα

Όταν ^{B}(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li) ≤ 0,50 και το ^{B}Na ≥ 1,50 ααμτ, τότε ανήκουν στην ομάδα των Na–ούχων αμφιβόλων (η ομάδα προηγούμενα αναφερόταν ως αλκαλι-αμφίβολοι). Το νέο της όνομα την καθιστά πιο ακριβή, καθώς το Na είναι το στοιχείο που την καθορίζει κι όχι κάποιο άλλο αλκάλιο, όπως το K ή το Li.

5η Ομάδα

Όταν 0,50 < ^{B}(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li) < 1,50 και 0,50 ≤ ^{B}(Ca, Na) ≤ 1,50 ααμτ, τότε ανήκουν στην ομάδα των Na-Ca-Mg-Fe-Mn-Li-ούχων αμφιβόλων. Η ομάδα αυτή είναι νέα και παρόλο που το όνομά της είναι αρκετά μεγάλο την περιγράφει όσο κανένα άλλο.

Για το χαρακτηρισμό μιας αμφιβόλου χρησιμοποιούνται δισδιάστατα διαγράμματα (Σχ. 2.2.5α,β) Si προς Mg/(Mg+Fe^{2+}) ή Mg/(Mg+Mn^{2+}). Για να δηλωθούν οι αντικαταστάσεις των κύριων στοιχείων χρησιμοποιούνται προθέματα, ενώ προαιρετικοί επιθετικοί προσδιορισμοί χρησιμοποιούνται

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

όταν θέλουμε να δηλώσουμε την παρουσία κατιόντων μικρότερης συγκέντρωσης.

Σε κάθε ομάδα οι αμφίβολοι χωρίζονται σε σειρές, όπου ξεχωρίζουν η μία από την άλλη με βάση τις αντικαταστάσεις ιόντων με διαφορετικό σθένος, όπως Si ↔ Al, _ ↔ ^{A}(Na, K), ^{B}Ca ↔ ^{B}Na, Li ↔ L^{2+}, ^{C}M ↔ $^{C}L^{2+}$, (Ti, Zr) ↔ ^{C}L, O ↔ (OH, F, Cl). Αυτές οι αντικαταστάσεις αναγκαία εμφανίζονται ανά ζεύγη ή περισσότερες για να αποκαθίσταται ο ουδέτερος χαρακτήρας της κυψελίδας. Οι διαφορετικές σειρές που προσδιορίζονται με αυτόν τον τρόπο αντιστοιχούν στις διαφορετικές κατανομές του φορτίου στις θέσεις των ομάδων A, B, C, T και “OH”.

Σε κάθε είδος αμφιβόλου υπάρχουν αντικαταστάσεις στοιχείων με ίδιο σθένος, όπως Mg ↔ Fe^{2+}, Al ↔ Fe^{3+} και OH ↔ F. Τα ακραία μέλη αυτών των σειρών αντικατάστασης καθορίζονται με τη χρήση προθεμάτων στο ένα ακραίο μέλος, ενώ στο άλλο δε χρησιμοποιείται πρόθεμα. Αυτές οι αντικαταστάσεις συνήθως συναντώνται σε ανεξάρτητα δυαδικά συστήματα X-Y. Το όνομα του X ακραίου μέλους χρησιμοποιείται όταν ισχύει η συνθήκη 1,00 > X / (X+Y) > 0,50 και το όνομα του Y ακραίου μέλους όταν 1,00 > Y / (Y+X) > 0,50 (για τα όρια των σειρών αντικατάστασης σε τριαδικά συστήματα, βλέπε Nickel 1992).

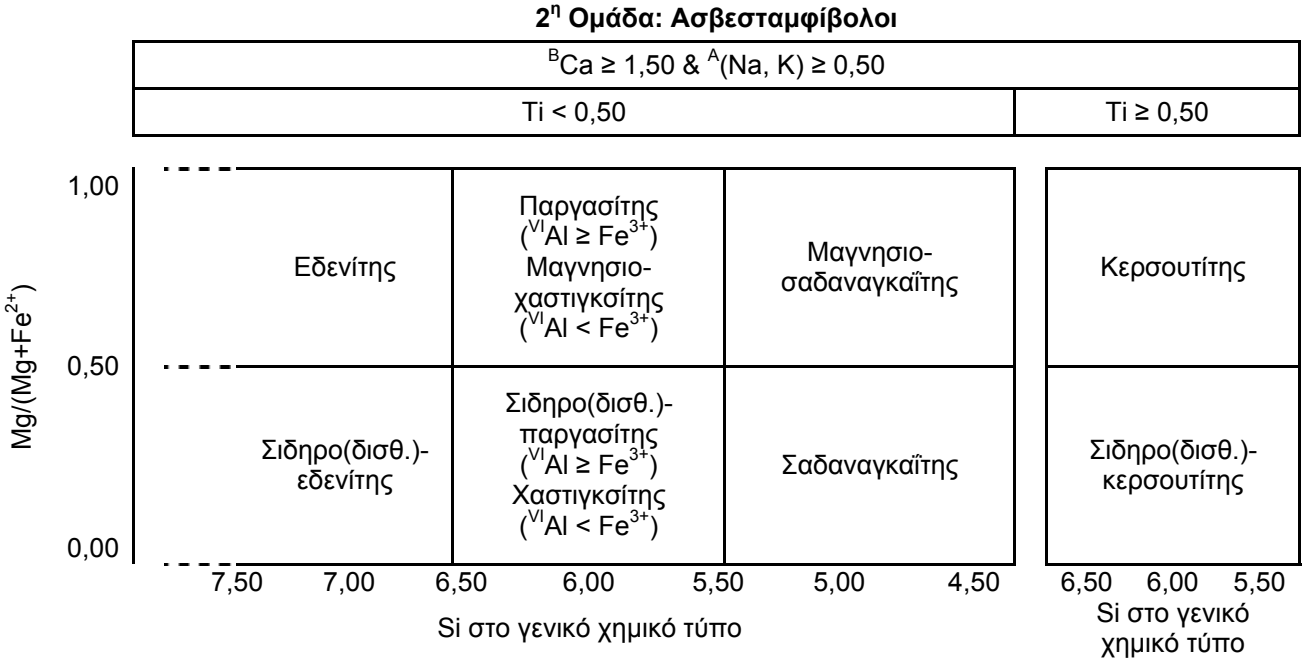
2.2.6. Είδη ασβεσταμφιβόλων

Παρακάτω παρατίθενται τα είδη των ασβεσταμφιβόλων κατά Leake *et al.* 2003.

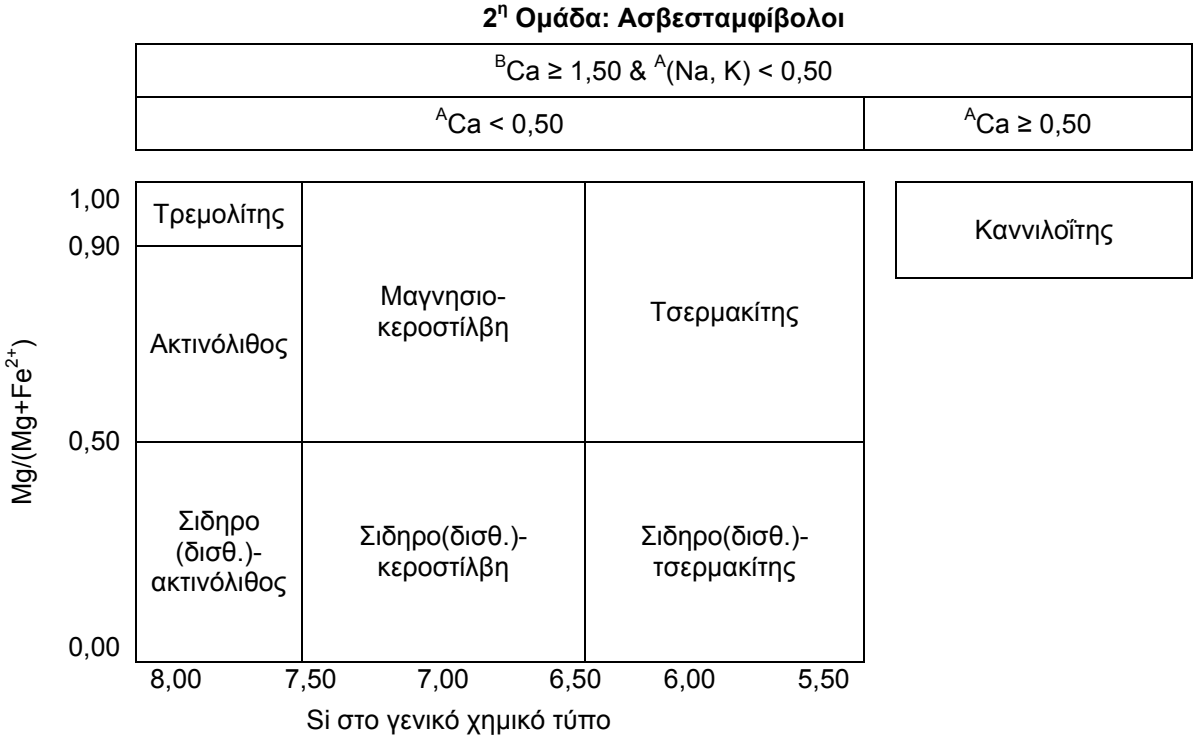
Τρεμολίτης	$_Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(δισθ.)-ακτινόλιθος Ferro-actinolite	$_Ca_2Fe^{2+}{}_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Εδενίτης	$NaCa_2Mg_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(δισθ.)-εδενίτης Ferro-edenite	$NaCa_2\ Fe^{2+}{}_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Παργασίτης	$NaCa_2(Mg_4\ Al)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(δισθ.)-παργασίτης Ferropargasite	$NaCa_2(Fe^{2+}_4\ Al)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Μαγνησιο-χαστιγκσίτης	$NaCa_2(Mg_4\ Fe^{3+})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Χαστιγκσίτης	$NaCa_2(Fe^{2+}_4\ Fe^{3+})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Τσερμακίτης	$_Ca_2(Mg_3\ Al\ Fe^{3+})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(δισθ.)-τσερμακίτης Ferrotschermakite	$_Ca_2(Fe^{2+}_3\ Al\ Fe^{3+})Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Αλουμινο-τσερμακίτης	$_Ca_2(Mg_3\ Al_2)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Αλουμινο-σιδηρο(δισθ.)-τσερμακίτης Alumino-ferrotschermakite	$_Ca_2(Fe^{2+}_3\ Al_2)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(τρισθ.)-τσερμακίτης Ferritschermakite	$_Ca_2(Mg_3\ Fe^{3+}_2)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(τρισθ.-δισθ.)-τσερμακίτης Ferri-ferrotschermakite	$_Ca_2(Fe^{2+}_3\ Fe^{3+}_2)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Μαγνησιο-σαδαναγκαΐτης	$NaCa_2[Mg_3(Fe^{3+}\ Al)_2]Si_5Al_3O_{22}(OH)_2$
Σαδαναγκαΐτης	$NaCa_2[Fe^{2+}_3\ (Fe^{3+}\ Al)_2]Si_5Al_3O_{22}(OH)_2$
Μαγνησιο-κεροστίλβη	$_Ca_2[Mg_4(Al\ Fe^{3+})]Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Σιδηρο(δισθ.)-κεροστίλβη Ferrohornblende	$_Ca_2[Fe^{2+}_4(Al\ Fe^{3+})]Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Κερσουτίτης	$NaCa_2(Mg_4\ Ti)Si_6Al_2O_{23}(OH)$
Σιδηρο(δισθ.)-κερσουτίτης Ferrokaersutite	$NaCa_2\ (Fe^{2+}_4\ Ti)Si_6Al_2O_{23}(OH)$
Καννιλοΐτης	$CaCa_2(Mg_4\ Al)Si_5Al_3O_{22}(OH)_2$



Σχήμα 2.2.5.α: Ταξινόμηση ασβεσταμφιβόλων. Η συγκέντρωση των ατόμων εκφράζεται σε ααμτ.



Σχήμα 2.2.5.β: Ταξινόμηση ασβεσταμφιβόλων. Η συγκέντρωση των ατόμων εκφράζεται σε ααμτ.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

2.2.7. Κατανομή στοιχείων

Αργίλιο

Το Al μπορεί να βρεθεί και σε θέση της ομάδας C αλλά και σε θέση της ομάδας T, δηλαδή και σε οκταεδρική και σε τετραεδρική δομή. Στις αμφιβόλους που κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα (C2/m), το Al παρουσιάζει μία προτίμηση στην T1 θέση σε σχέση με την T2. Στις αμφιβόλους που δεν έχουν μεγάλο ποσοστό Si, το Al βρίσκεται και στην T2 θέση. Στις αμφιβόλους που κρυσταλλώνονται στο ρομβικό (Pnma) το Al κατανέμεται εκλεκτικά στις θέσεις T1B ≥ T1A ≥ T2B ≥ T2A. Όταν το Al βρίσκεται στην ομάδα C καταλαμβάνει τη θέση M2.

Τρισθενής σίδηρος

Ο Fe^{3+} κατανέμεται στην ομάδα C και πιο συγκεκριμένα στη θέση M2, όπως δείχνουν λεπτομερείς αναλύσεις του μέσου μήκους των δεσμών και των φορτίων (Ungaretti *et al.* 1978). Ακόμη, βρέθηκε παρουσία μικρών ποσοστών Fe^{3+} στη M1 και / ή στη M3 θέση σε άλλες περιπτώσεις (Ungaretti *et al.* 1981, Hawthorne & Grundy 1977a). Δεν υπάρχουν στοιχεία που να δείχνουν ότι υπάρχει Fe^{3+} στην τετραεδρική δομή όπως στους πυρόξενους (Hafner & Huckenholz 1971, Virgo 1972).

Τιτάνιο

Το Ti γενικά θεωρείται ως κατιόν της ομάδας C, ενώ στην περίπτωση που $^{T}(Si+Al) < 8,00$ ααμτ τότε τοποθετείται και στην ομάδα T. Στις περισσότερες μελέτες με ακτίνες X, έχει παρατηρηθεί το Ti να βρίσκεται στη M2 θέση μαζί με τα υπόλοιπα τρισθενή κατιόντα του χημικού τύπου των αμφιβόλων.

Δισθενής σίδηρος

Συνήθως βρίσκεται στις ομάδες B και C και μπορεί να καταλαμβάνει τις θέσεις M1, M2, M3 και / ή τη M4. Επειδή η ονοματολογία των αμφιβόλων εξαρτάται από την παρουσία Fe^{2+} στις διάφορες θέσεις, εδώ θα αναφερθούμε συγκεκριμένα για την ομάδα των ασβεσταμφιβόλων.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Ο Fe^{2+} εμφανίζει μια αρκετά πολύπλοκη συμπεριφορά στην κατανομή του στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων. Έπειτα από μελέτες της κρυσταλλικής δομής του, προέκυψε ότι μπορεί να βρεθεί σε διάφορες θέσεις. Ωστόσο, γενικά η σειρά κατάληψης των θέσεων φαίνεται ότι είναι M1 ≥ M3 > M2 ≥ M4. Προφανώς, η κατανομή του Fe^{2+} εξαρτάται αρκετά από το συνολικό ποσοστό του και γι' αυτό ίσως δεν έχει νόημα να ψάξουμε για ένα γενικό τύπο. Έτσι, το ποσοστό του Fe^{2+} στη θέση M2 επηρεάζεται από το τρισθενές κατιόν της θέσης αυτής. Οι Goldman & Rossman (1977) έδειξαν ότι σε τρεμολίτη φτωχό σε Fe^{2+} η κατανομή του είναι M4 > M(1, 2, 3), ενώ σε ακτινόλιθο είναι M(1, 2, 3) > M4, επειδή η θέση M4 καταλαμβάνεται πρώτα από Ca στον τρεμολίτη.

Μαγνήσιο

Γενικά, η συμπεριφορά του Mg στις αμφιβόλους είναι αντίθετη από αυτή του Fe^{2+} και είναι σημαντικό να αναφέρεται στην περίπτωση που η παρουσία του έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στις αμφιβόλους με κέντρο συμμετρίας C της σειράς μαγγανο-κουμμιγκτονίτη-γρουνερίτη, φαίνεται ότι το Mg δεν καταλαμβάνει τη θέση M4. Σε άλλες περιπτώσεις όπου η θέση M4 καταλαμβάνεται από Fe^{2+} σε ποσοστό μικρότερο από 1,00, η ισορροπία μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία μικρού ποσοστού Ca.

Μαγγάνιο

Στις Fe-Mg-Mn-ούχες αμφιβόλους το Mn καταλαμβάνει τη θέση M4 (Bancroft *et al*. 1967a, Hawthorne & Grundy 1977b). Όταν το άθροισμα των κατιόντων της ομάδας C είναι μεγαλύτερο του 5,00, κάποιες μελέτες έδειξαν ότι τα υπόλοιπα των κατιόντων καταλαμβάνουν και τις θέσεις της ομάδας B με σειρά Mn > (Fe,Mg) (δεν υπάρχει απόδειξη γι'αυτό αν κι έρχεται σε συμφωνία με τη συμπεριφορά του στις Fe-Mg-Mn-ούχες αμφιβόλους). Από μελέτες (Hawthorne 1976, Hawthorne & Grundy 1978) του μέσου μήκους των δεσμών των θέσεων M1, M2 και M3 παρατηρήθηκε μια προτίμηση κατάληψης πρώτα της θέσης M3 και μετά με ίσο ποσοστό των M1~M2, αν και τα αποτελέσματα είναι αρκετά θεωρητικά. Όταν το Mn είναι τρισθενές, στη θέση M2 αναμένεται να συμπεριφέρεται όπως το Al και ο Fe^{3+}.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Λίθιο

Το Li βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες μόνο σε συγκεκριμένα είδη αμφιβόλων αν και μπορεί να βρεθεί σε διάφορες θέσεις. Μελέτες της κρυσταλλικής δομής των αμφιβόλων έδειξαν ότι καταλαμβάνει σχεδόν αποκλειστικά τη Μ4 θέση. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Wilkins *et al.* (1970), οι οποίοι δεν βρήκαν σημαντική παρουσία Li στις θέσεις Μ1 και Μ3 του χολμκουιστίτη. Ακόμη, Li βρέθηκε στην αμφίβολο (Li,_)(Li, $Mg)_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_{3-x}$ (Maresch & Langer 1976) στις θέσεις Μ4 (μαζί με Mg) και Α.

Αναλύσεις Ca-ούχων αμφιβόλων που συνυπήρχαν με χολμκουιστίτη (Knorring & Hornung 1961, Wilkins *et al.* 1970) έδειξαν μόνο μικρά ποσοστά Li, ενώ δεν υπάρχουν στοιχεία για τις θέσεις που καταλαμβάνει. Είναι σημαντικό συστατικό των Na-ούχων αμφιβόλων και βρίσκεται στην ομάδα C. Σύμφωνα με τους Addison & White (1968) το Li βρίσκεται στις θέσεις Μ1 και Μ3 του ριβεκίτη. Μελέτη κρυσταλλικής δομής F-ούχου ριβεκίτη πλούσιου σε Li έδειξε σχεδόν πλήρη κατανομή του στη θέση Μ3. Κατά τον Lyons (1976), υψηλά ποσοστά Li γενικά σχετίζονται με υψηλά ποσοστά F στις Na-ούχες αμφιβόλους.

Ασβέστιο

Το Ca βρίσκεται πάντα στην ομάδα Β και καταλαμβάνει τη θέση Μ4 της κρυσταλλικής δομής των αμφιβόλων. Δεν είναι σίγουρο για το αν μπορεί να βρεθεί σε μεγαλύτερο ποσοστό απ' αυτό που μπορεί να δεχτεί η θέση Μ4. Ο Hawthorne (1976) ανέφερε ότι μερικές Na-ούχες αμφίβολοι μπορεί να περιέχουν Ca στις θέσεις Μ(1,2,3). Στις Fe-Mg-Mn-ούχες αμφιβόλους η μικρή ποσότητα του Ca κατανέμεται στη Μ4 θέση. Στη σπάνια αμφίβολο τζοϊσμιθίτη (joesmithite), το Ca καταλαμβάνει τη θέση Μ4 αλλά και την Α2, η μόνη περίπτωση όπου έχει παρατηρηθεί κατάληψη της Α θέσης από ένα δισθενές κατιόν.

Νάτριο

Το Na βρίσκεται στις ομάδες Α και Β της κυψελίδας. Σύμφωνα με τον Warren (1929, 1930) το Na μπορεί να καταλαμβάνει και τη Μ4 και την Α θέση στην κρυσταλλική δομή, μια πρόταση που επιβεβαιώθηκε από τους Whittaker (1949) και Heritsch *et al.* (1957), καθώς και από μεταγενέστερες μελέτες.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Κάλιο

Το Κ καταλαμβάνει πάντα την Α θέση στην κρυσταλλική δομή όλων των αμφιβόλων (Papike *et al*. 1969, Cameron *et al.* 1973b, Hawthorne 1976).

Βηρύλλιο

Ο τζοϊσμιθίτης είναι η μόνη αμφίβολος στην οποία το Be^{2+} καταλαμβάνει την Τ1Β θέση κι εμφανίζει ταξινομημένη δομή σε σχέση με το Si και στις τέσσερις τετραεδρικές θέσεις.

Βόριο

Οι Kohn & Comeforo (1955) αναφέρουν τη σύνθεση μιας αμφιβόλου με σημαντικό ποσοστό B^{3+} να βρίσκεται στις ομάδες C και Τ.

Κοβάλτιο

Το Co βρίσκεται στις θέσεις M1, M2, M3, και M4 στην αμφίβολο που έχει χημικό τύπο "$Na_2H_2Co_5Si_8O_{22}(H_2O)$" (Prewitt 1963, Gibbs & Prewitt 1968) κι η οποία αποκλίνει από τον τυπικό χημικό τύπο των αμφιβόλων. Παρόμοια αποτελέσματα είχε και η χημική ανάλυση μιας συνθετικής ινώδους αμφιβόλου εμπλουτισμένης σε Co (Nesterchuk *et al.* 1968). Μετά από ανάλυση οπτικού φάσματος απορρόφησης πλούσιου σε Co^{2+} F-ούχου ριχτερίτη οι Chigavera *et al.* (1969) πρότειναν ότι το Co^{2+} υπάρχει και στην οκταεδρική δομή και σε θέση με Α.Σ. 8.

Νικέλιο

Από χημική ανάλυση συνθετικού Ni-ούχου ριχτερίτη προέκυψε ότι το Ni μπορεί να βρίσκεται στις θέσεις M1, M2, M3 και M4 (Fedoseev *et al.* 1968).

Χρώμιο

Από ανάλυση οπτικού φάσματος απορρόφησης πλούσιας σε Cr F-ούχου αμφιβόλου, οι Chigavera *et al*. (1969) πρότειναν ότι το Cr^{3+} βρίσκεται σε θέση με Α.Σ. 8. Αντίθετα, ο Goldman (1977) μετά από ανάλυση

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ηλεκτρονικού φάσματος απορρόφησης πλούσιων σε Cr ακτινόλιθων αναφέρει ότι το Cr^{3+} καταλαμβάνει θέση με Α.Σ. 6.

Ψευδάργυρος

Χημική ανάλυση και φυσικά δεδομένα πλούσιων σε Zn αμφιβόλων έδειξαν ότι Zn καταλαμβάνει τις θέσεις M1, M2 και M3 (Klein & Ito 1968).

Γερμάνιο

Οι Sipovskii *et al.* (1972) και Grebenshchikov *et al.* (1974) αναφέρουν τη σύνθεση μίας ινώδους αμφιβόλου με χημικό τύπο $Na_2Mg_6Ge_8O_{22}(OH)_2$, όπου το Ge αντικαθιστά πλήρως το Si.

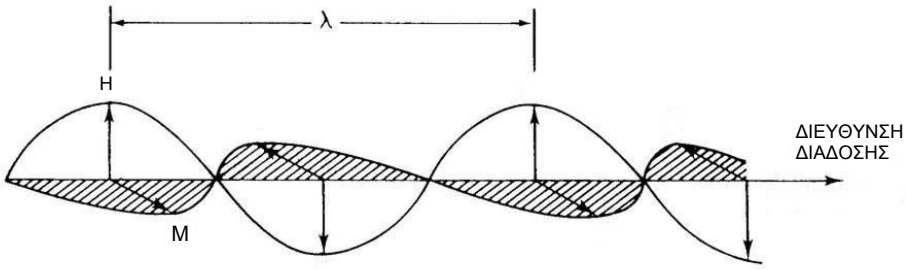
2.3. ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

2.3.1. Γενικά

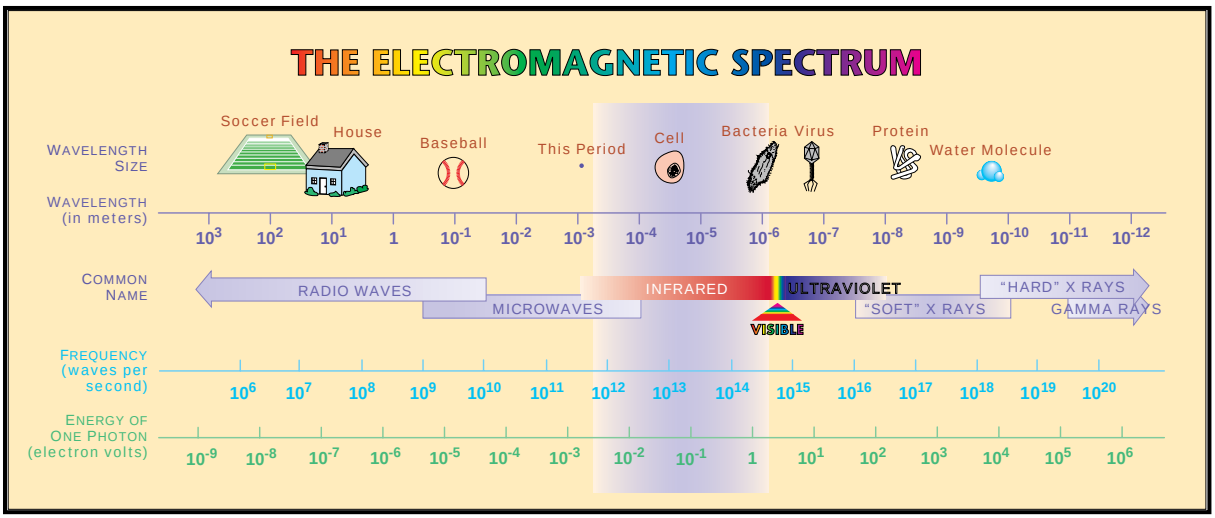
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι η ταυτόχρονη διάδοση 2 πεδίων κάθετων μεταξύ τους, του ηλεκτρικού και του μαγνητικού, που δονούνται κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας, με ποικίλη ένταση ως συνάρτηση του χρόνου και της απόστασης (Σχ. 2.3.1). Λόγω του μεγάλου εύρους τιμών που καταλαμβάνει υποδιαιρείται αυθαίρετα σε διάφορες περιοχές, οι οποίες είναι οι ακτίνες γ και Χ, το υπεριώδες, το ορατό και το υπέρυθρο φως, τα μικροκύματα και τα ραδιοκύματα. Οι περιοχές αυτές αποτελούν το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Σχ. 2.3.2).

Όπως όλα τα κύματα, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από κάποιο μήκος κύματος, κάποια συχνότητα και κάποιο πλάτος. Το μήκος κύματος, λ, είναι η απόσταση ανάμεσα στα μέγιστα δύο διαδοχικών κυμάτων. Η συχνότητα ν, είναι ο αριθμός που εκφράζει το πόσα μέγιστα κυμάτων διέρχονται από ορισμένο σημείο ανά μονάδα χρόνου και συνήθως δίνεται σε αντίστροφα δευτερόλεπτα (s^{-1}) ή hertz, Hz (1 Hz = 1 s^{-1}). Πλάτος είναι το ύψος του κύματος, μετρούμενο από το μέσο σημείο έως το μέγιστο.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 2.3.1: Διάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (H, M: διάνυσμα ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου αντίστοιχα, λ: μήκος κύματος).



Σχήμα 2.3.2: Οι περιοχές διαίρεσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η γαλάζια περιοχή αντιστοιχεί στο εύρος του μήκους κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

2.3.2 Φασματοσκοπία

Οι κλασικές μέθοδοι της διάθλασης και της χημικής ανάλυσης παραμένουν σημαντικές, αλλά πολλά προβλήματα που αφορούν το χαρακτηρισμό των υλικών δεν είναι δυνατόν να λυθούν με αυτές τις μεθόδους.

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη. Όλα τα υλικά όμως δεν αλληλεπιδρούν με όλα τα είδη της ακτινοβολίας. Το αν θα υπάρξει αλληλεπίδραση καθώς και το μέγεθός της εξαρτάται από το είδος των δεσμών των ατόμων ενός μορίου, τη διάταξη των ηλεκτρονικών καταστάσεων, καθώς επίσης κι από τη συμμετρία των ιόντων, των μορίων ή του κρυστάλλου.

Ωστόσο, ο όρος «φασματοσκοπία» καλύπτει ένα μεγάλο αριθμό τεχνικών και η δυσκολία έγκειται στη σωστή εκλογή της καταλληλότερης ή των καταλληλότερων μεθόδων οι οποίες θα δώσουν λύση στο πρόβλημά μας. Οι τεχνικές αυτές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μαζί κι όχι η μία στη θέση της άλλης. Δηλαδή, είναι συμπληρωματικές μέθοδοι και χρησιμοποιούνται σε συνδιασμό με άλλες τεχνικές για την επίλυση προβλημάτων.

Οι πιο διαδεδομένες φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι η Φασματοσκοπία Ορατού – Υπεριώδους (UV - Vis), Υπερύθρου (IR), Περιστροφής (ESR), Μάζας (Mass Spec.) και ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR).

Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των υλικών (άτομα, ηλεκτρόνια, πρωτόνια) που μελετώνται με τις μεθόδους αυτές δεν ισχύουν οι νόμοι της Κλασικής Φυσικής αλλά της Κβαντομηχανικής. Τα μόρια δεν μπορούν να παίρνουν οποιεσδήποτε τιμές ενέργειας, παρά μόνο συγκεκριμένες. Οι τιμές αυτές εκφράζονται με τους Κβαντικούς Αριθμούς και περιγράφουν τις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις του μορίου. Έτσι, λόγω των διακριτών αυτών τιμών ενέργειας στις οποίες μπορεί να υπάρξει ένα μόριο μπορούμε να έχουμε μετάπτωση μόνο σε ορισμένες διακριτές τιμές ενέργειας.

Για να επιτευχθεί μετάπτωση του μορίου ανάμεσα σε δύο ενεργειακές καταστάσεις πρέπει το μόριο να δεχτεί ακτινοβολία με ενέργεια που να συμπίπτει ακριβώς με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων. Όταν το μόριο μεταπηδήσει από μία χαμηλή ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη υψηλότερης ενέργειας τότε απορροφά ενέργεια. Αντίθετα, όταν ένα μόριο

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

μεταπέσει από μία κατάσταση υψηλής ενέργειας σε μία άλλη χαμηλότερης τότε εκπέμπει ενέργεια, ακτινοβολεί.

Η ολική ενέργεια ενός μορίου μπορεί να διακριθεί σε διακεκριμένες συνεισφορές, δηλαδή:

$$E_{ολική} = E_{ηλεκτρονική} + E_{δόνησης} + E_{περιστροφής} + E_{κινητική}$$

Η ηλεκτρονική ενέργεια οφείλεται στη διέγερση των ηλεκτρονίων και τη μετάπτωσή τους από μία ενεργειακή θέση σε μία άλλη διαφορετικής ενέργειας. Η ενέργεια δόνησης θέτει σε έκταση ή κάμψη τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ενέργεια περιστροφής αντιστοιχεί στην ενέργεια που χρειάζεται ένα μόριο για να περιστραφεί γύρω από κάποιο άξονά του, ενώ η κινητική ενέργεια είναι αυτή που χρειάζεται ένα μόριο για να κινηθεί στο χώρο. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι διαφορετικές τιμές ενέργειας επηρεάζουν διαφορετικά τμήματα του μορίου τα οποία δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Ακόμη, οι διαφορετικές τιμές ενέργειας που παρατηρούνται στο κάθε μόριο οφείλονται και στις διαφορετικές μάζες των ατόμων που το αποτελούν και συνεπώς στη μάζα του.

2.3.3. Φασματοσκοπία δονήσεων

Φασματοσκοπία υπερύθρου είναι η μελέτη των αλληλεπιδράσεων της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τα μόρια κι ενεργειακά αντιστοχεί με την ενέργεια ταλαντώσεων (vibrational spectroscopy). Η φασματοσκοπία δονήσεων μας δίνει πληροφορίες για τις δομικές ομάδες (functional groups) οι οποίες βρίσκονται σε ένα μόριο, συμπεριλαμβανομένου του είδους τους, των αντιδράσεών τους και της διάταξής τους στο χώρο. Είναι ποσοτική και μη καταστροφική ακόμη και σε ευμετάβλητα (labile) συστατικά. Επίσης, λόγω της μεγάλης της ευαισθησίας, μπορούμε να μελετήσουμε μικρές αλλαγές στη συγκέντρωση των στοιχείων. Είναι καθολική, όσον αφορά στις απαιτήσεις του δείγματος, καθώς μπορούμε να αναλύσουμε στερεά, υγρά, αέρια, επιφάνειες, διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ στερεών και υγρών ή αερίων, μικροδομές, συμπαγή δείγματα ή φυλλώδεις δομές.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Ως υπέρυθρη περιοχή του φωτός χαρακτηρίζεται η περιοχή με κυματάριθμο από 10 cm^{-1} έως 10000 cm^{-1}. Η περιοχή αυτή για πρακτικούς λόγους χωρίζεται σε τρεις επιμέρους περιοχές, το κοντινό υπέρυθρο (NIR) με κυματάριθμο από 4000 cm^{-1} έως 10000 cm^{-1}, το μέσο υπέρυθρο (MIR) με κυματάριθμο από 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} ενώ, για κυματάριθμο από 10 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} ονομάζεται μακρινό υπέρυθρο (FIR). Το ποσοστό της διερχόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορεί να αποδοθεί ως συνάρτηση του μήκους κύματος, που αποτελεί και το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

2.3.4. Κανονικές δονήσεις

Η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων εξαρτάται από τις μάζες τους και την ισχύ του δεσμού μεταξύ τους και γι' αυτό παρατηρείται άτομα με μεγάλο ατομικό βάρος να ταλαντώνονται σε μικρότερες συχνότητες από άτομα με μικρότερο ατομικό βάρος.

Ένα πολυατομικό μόριο μπορεί να διεγερθεί σε συγκεκριμένες δονήσεις έτσι ώστε όλα τα άτομα να κινούνται με την ίδια συχνότητα αλλά σε διαφορετικό εύρος. Αυτού του είδους οι δονήσεις ονομάζονται κανονικές. Όλες οι απλές κανονικές δονήσεις αποτελούν τμήμα της σύνθετης κίνησης του μορίου.

Οι δονήσεις των ατόμων μπορεί να είναι έκτασης (stretching vibrations) ή κάμψης (bending vibrations). Στις δονήσεις έκτασης αλλάζει το μήκος των δεσμών στο μόριο. Αν η αλλαγή του μήκους των δεσμών είναι ίδια για όλους, τότε ονομάζεται δόνηση συμμετρικής έκτασης (symmetrical stretching vibration), ενώ στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή το μήκος του ενός αυξάνεται ενώ του άλλου μειώνεται τότε ονομάζεται δόνηση ασύμμετρης έκτασης (asymmetrical stretching vibration). Όταν υπάρχει αλλαγή στη γωνία που σχηματίζουν δύο δεσμοί κατά την έκθεσή τους σε υπέρυθρη ακτινοβολία, τότε η ταλάντωση χαρακτηρίζεται ως δόνηση κάμψης. Οι κάμψεις των δεσμών μπορεί να γίνονται πάνω στο επίπεδο το οποίο ορίζεται από τους δεσμούς του μορίου σε κατάσταση ηρεμίας (in-plane bending vibrations) ή να κάμπτονται εκτός του επιπέδου αυτού (out-of-plane bending vibrations) (Σχ. 2.3.3).

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Για ένα μόριο με Ν άτομα χρειάζονται 3Ν συντεταγμένες για να προσδιορίσουμε τη θέση του στο χώρο. Αν αφαιρέσουμε 3 συντεταγμένες για τις 3 συνισταμένες της μετατόπισης (translations) και άλλες 3 για τις περιστροφές του μορίου περί τους 3 άξονες στο χώρο (ως σύνολο), τότε μένουν 3Ν-6 συντεταγμένες που χρειάζονται για να περιγράψουμε τις κανονικές δονήσεις σε μη γραμμικά μόρια. Σε γραμμικά μόρια, η περιστροφή γύρω από το μοριακό άξονα δεν είναι ενεργή κι έτσι υπάρχουν 3Ν-5 κανονικές δονήσεις σε τέτοια μόρια. Έτσι, ένα διατομικό γραμμικό μόριο έχει 3*2-5=1 δόνηση, ένα τριατομικό γραμμικό μόριο έχει 3*3-5=4 δονήσεις, ενώ ένα τριατομικό μη γραμμικό μόριο έχει 3*3-6=3 δονήσεις.

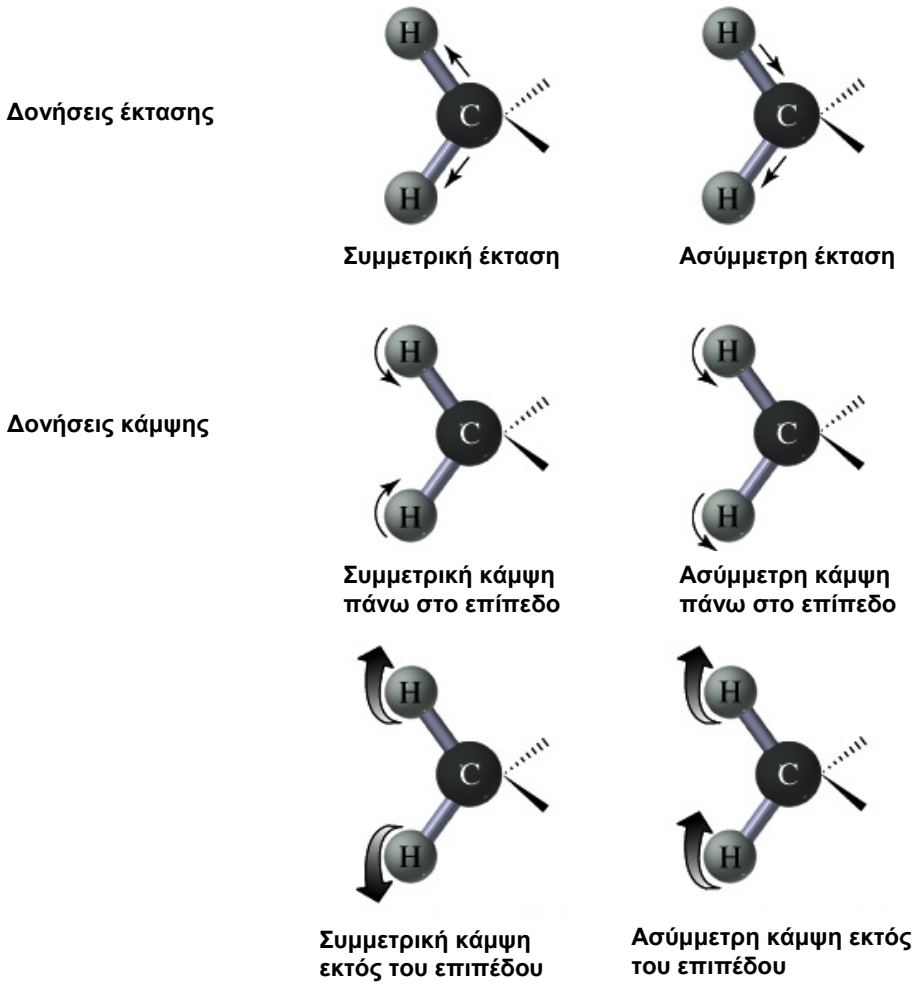
Σημαντικό ρόλο στις κανονικές δονήσεις παίζει ο δεσμός των ατόμων. Μόνο οι δονήσεις που ακολουθούνται από αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου μπορούν να διεγερθούν από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Μόνο αυτές είναι ενεργές στην περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Έτσι, τα μονοατομικά (π.χ. He, Ne) και ομοατομικά διατομικά μόρια (π.χ. H_2, N_2, O_2) είναι μη ανιχνεύσιμα στην υπέρυθρη ακτινοβολία.

Χωρίς να μπούμε σε θεωρητικές λεπτομέρειες, μπορούμε να πούμε ότι η συμμετρία ενός μορίου υπό προϋποθέσεις παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του αριθμού των ενεργών δονήσεων στο υπέρυθρο. Συμμετρικές δονήσεις είναι “απαγορευμένες” στο IR. Όσο υψηλότερη είναι η συμμετρία σε ένα μόριο τόσο μικρότερος είναι ο αριθμός των κορυφών δόνησης που παρατηρούμε. Αυτό συμβαίνει γιατί αρκετές κανονικές δονήσεις έχουν ακριβώς την ίδια συχνότητα. Αυτές ονομάζονται εκφυλισμένες δονήσεις (degenerate).

Ποιοτικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα φάσματα δόνησης των πολυατομικών μορίων είναι μοναδικά. Εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας των κανονικών δονήσεων σε σχέση με τη μάζα και τις διαφορές στη δομή, κάθε μόριο έχει το δικό του αποτύπωμα / τύπο δόνησης.

Ένα μόριο μπορεί να ταλαντώνεται με αλλαγή των θέσεων των ατόμων και κατ’ επέκταση των δεσμών του. Ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους ένα μόριο μπορεί να ταλαντωθεί σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων του, τον αριθμό των δεσμών και τη διάταξή τους στο χώρο.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 2.3.3: Σχηματική παράσταση δονήσεων έκτασης (stretching vibrations) και κάμψης (bending vibrations).

2.3.5. Συχνότητα ομάδας (Ρίζες)

Ένας δεύτερος τύπος πληροφοριών που μπορεί να εξαχθεί από το φάσμα δονήσεων είναι η παρουσία ή η απουσία ομάδων ατόμων. Μετά από σύγκριση φασμάτων διαφόρων υλικών που περιείχαν την ίδια ομάδα ατόμων, βρέθηκε ότι οι κορυφές απορρόφησης που οφείλονται σ' αυτή την ομάδα παρατηρήθηκαν σε όλα τα φάσματα ανεξάρτητα από τους δεσμούς και τη δομή του μορίου. Αυτή η απορρόφηση ονομάζεται συχνότητα ομάδας. Στις

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

κανονικές δονήσεις οι οποίες ενεργούν σε τέτοιες συχνότητες ομάδας, η μετατόπιση των ατόμων πρακτικά περιορίζεται στα μέλη της εκάστοτε δομικής ομάδας.

Τέτοια συμπεριφορά παρατηρείται αν τα άτομα που συγκροτούν την ομάδα είναι σημαντικά ελαφρύτερα ή βαρύτερα από γειτονικά άτομα ή η ισχύς του δεσμού στην ομάδα διαφέρει από την ισχύ των δεσμών στην περιοχή.

Οι δομικές ομάδες που οδηγούν σε σημαντικές συχνότητες ομάδων είναι αυτές που περιέχουν άτομα Η ή απομονωμένους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Οι συχνότητες ομάδων εμφανίζονται κυρίως σε θέσεις με κυματάριθμο πάνω από 1000 cm^{-1}, ενώ οι ενώσεις που περιέχουν στοιχεία με μεγάλο ατομικό βάρος απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή του FIR, κάτω από τα 400 cm^{-1}. Στην ενδιάμεση περιοχή εμφανίζονται κορυφές σημαντικής σημασίας για το συνολικό μόριο και γι' αυτό αποκαλείται περιοχή αποτυπώματος (fingerprint region). Η περιοχή αποτυπώματος είναι πολύ σημαντική γιατί σ' αυτή μπορούμε να αναγνωρίσουμε ουσίες. Η ομοιότητα δύο φασμάτων ειδικά στην περιοχή αποτυπώματος είναι σημαντική για την αναγνώριση ενός συστατικού. Οι ακριβείς θέσεις των ομάδων αυτών εξαρτώνται από τις μάζες των γειτονικών ατόμων ή μορίων, τη φύση και τη συμμετρία του κρυστάλλου και την παρουσία ή την απουσία του δεσμού Η.

2.3.6. Ένταση Κορυφών (Bond Intensity)

Η ένταση των κορυφών σχετίζεται με την αλλαγή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δόνησης. Από τότε που χρησιμοποιούνται οι μετασχηματισμοί Fourier στη φασματοσκοπία υπερύθρου, έχει καταστεί μια αρκετά ακριβής μέθοδος για ποσοτική ανάλυση, αν και είναι δύσκολο να κρατηθεί στο 1/9 ο λόγος της φασματικής ανάλυσης (spectral resolution).

2.3.7. Ποσοτικός Υπολογισμός

Οι ποσοτικές πληροφορίες από ένα φάσμα δονήσεων περιέχονται στο εμβαδό και στο ύψος της κορυφής της κάθε περιοχής, αφού πρώτα έχει γίνει

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

διόρθωση υποβάθρου (baseline correction). Η επικάλυψη των κορυφών όμως καθιστά δύσκολο το σωστό υπολογισμό τους. Για το σκοπό αυτό μια σύνθετη κορυφή πρέπει να αναλυθεί στις απλές κορυφές (Lorenz) από τις οποίες αποτελείται με τη χρήση διάφορων υπολογιστικών μεθόδων.

2.3.8. Λήψη φάσματος

Η διαδικασία για τη λήψη φάσματος αποτελείται από δύο στάδια: πρώτα πραγματοποιείται μια μέτρηση αναφοράς (background), από την οποία λαμβάνεται φάσμα απλής δέσμης της αναφοράς και μετά ακολουθεί μία μέτρηση με την παρουσία του δείγματος, απ' όπου λαμβάνεται το φάσμα απλής δέσμης του δείγματος. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το λόγο των φασμάτων απλής δέσμης (αναφορά / δείγμα) και τα χαρακτηριστικά του οφείλονται μόνο στο δείγμα.

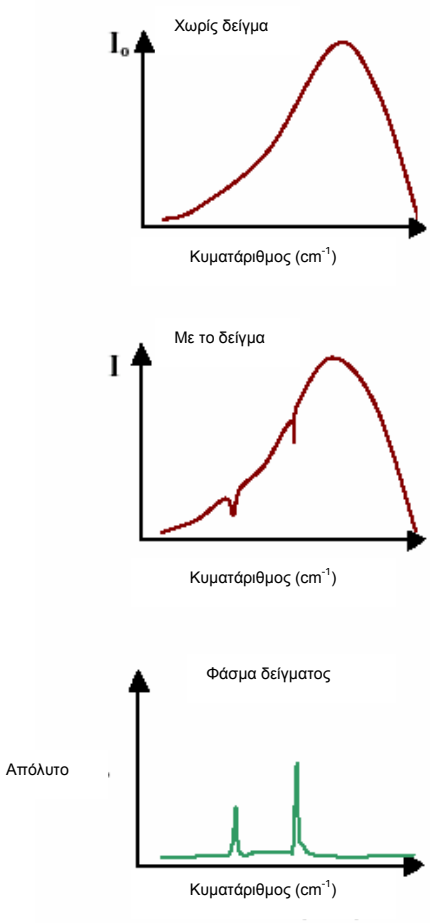
2.3.9. Μετρήσεις

Η λήψη φάσματος στη φασματοσκοπία υπερύθρου μπορεί να γίνει κυρίως με δύο τρόπους: να πάρουμε φάσμα είτε ανακλαστικότητας (Reflectance), είτε διαπερατότητας (Transmittance). Η επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής γίνεται με βάση τις ιδιότητες και τη φύση του προς εξέταση υλικού και την περιοχή του υπερύθρου στην οποία από την εξέταση θα πάρουμε αποτελέσματα.

Στις μετρήσεις διαπερατότητας η δέσμη της ακτινοβολίας διέρχεται μέσω του δείγματος, ένα τμήμα της απορροφάται και θέτει σε ταλάντωση τα άτομα, ενώ το υπόλοιπο εξέρχεται. Στη συνολική απορρόφηση του δείγματος παίζει ρόλο και το πάχος του.

Στις μετρήσεις ανακλαστικότητας η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας ανακλάται από μία λεία επιφάνεια του δείγματος, τμήμα της απορροφάται από το δείγμα, ενώ η υπόλοιπη ανακλάται και καταγράφεται. Από το φάσμα ανάκλασης μπορούμε να υπολογίσουμε διάφορες παραμέτρους που αφορούν το δείγμα.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 2.3.4. Διαδικασία λήψης του τελικού φάσματος μιας ουσίας.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα 11 δείγματα αμφιβόλων που εξετάσθηκαν προέρχονται από διάφορες περιοχές (Πιν. 3.1) και τα περισσότερα αποτελούν μέλη συλλογών που παραχωρήθηκαν από το Μουσείο Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Επιλέχθηκαν με βάση το χαρακτηρισμό που τους είχε δοθεί και με τον οποίο βρίσκονταν ως εκθέματα στο Μουσείο. Για την ταυτοποίηση των δειγμάτων και λόγω της αλλαγής της ονοματολογίας των ομάδων των αμφιβόλων αναλύθηκαν και χαρακτηρίστηκαν εκ νέου με βάση τους κανόνες των Leake *et al.* (2003) με τις μεθόδους της Φασματομετρίας Ενεργειακής Διασποράς (EDS) και Περιθλασιμετρίας Κόνεως Ακτίνων- Χ (PXRD).

Η επιλογή των δειγμάτων και η λήψη τους από τα διάφορα πετρώματα που τα φιλοξενούσαν έγινε με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο καθαρά και χωρίς προσμίξεις. Ωστόσο, επειδή δεν παύουν να είναι φυσικά ορυκτά κάποια απ' αυτά ήταν αλλοιωμένα. Τα δευτερογενή ορυκτά παρατηρούνται στα ακτινοδιαγράμματα αλλά και στα φάσματα των δειγμάτων αυτών. Στις χημικές τους αναλύσεις με EDS, επειδή η ανάλυση είναι σημειακή, επιλέχθηκαν τα προς ανάλυση σημεία να βρίσκονται στην αμφίβολο.

3.2. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (Powder X-Ray Diffraction, PXRD)

Ο προσδιορισμός των εξεταζόμενων ορυκτών έγινε με χρήση του περιθλασίμετρου PHILIPS PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας. Το περιθλασίμετρο είναι εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη ακτινοβολίας CuK_{α}.

Πίνακας 3.1: Προέλευση αναλυθέντων δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ
A1	Vertmont, Γαλλία
A2	Άγνωστη προέλευση, Συλλογή κολεγίου ΔΕΛΑΣΑΛ
H1	Skarn Ξάνθης
H2	Πλουτωνίτης Ξάνθης
H3	Πλουτωνίτης Ξάνθης
P1	Μάρμαρα Pargas, Φιλανδία
P2	Μάρμαρα Pargas, Φιλανδία
P3	Μάρμαρα Pargas, Φιλανδία
T1	Greiuer, Tirol
T2	Chester, Vertmont
T3	Fahlun, Φιλανδία

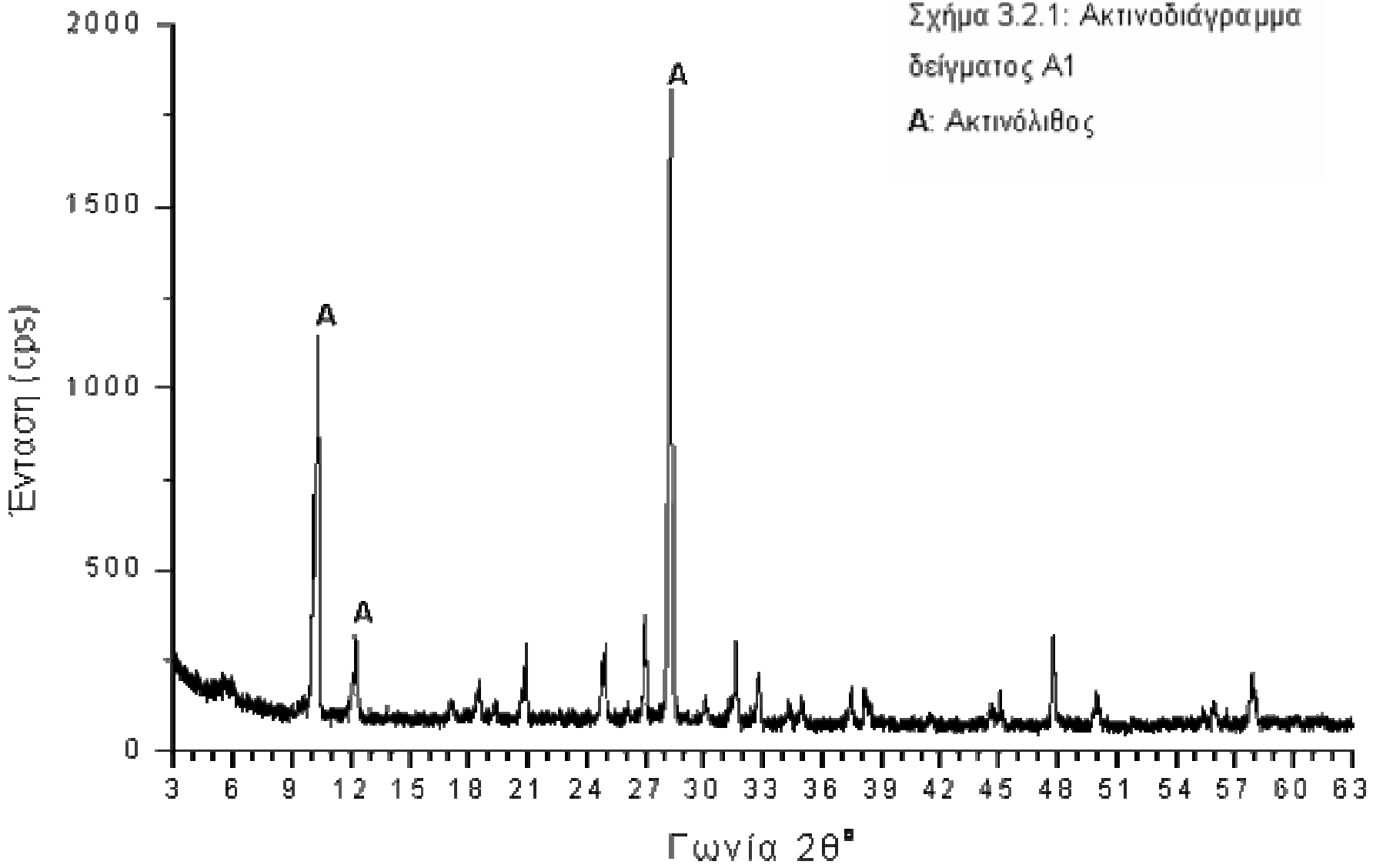
Η περιοχή σάρωσης της γωνίας 2θ που χρησιμοποιήθηκε είναι 3-63^{o}, ενώ η ταχύτητα σάρωσης 1,2^{o}/min. Για την αυτόματη λήψη και την επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα PC-APD και για την ταυτοποίησή τους, η βάση δεδομένων JCPDS-ICDD, 2003. Πριν την ακτινογράφηση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου. Τα παρασκευάσματα ήταν τυχαία προσανατολισμένα και οι συνθήκες προετοιμασίας και σάρωσης ήταν ίδιες.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου PXRD παρατίθενται στον Πίνακα 3.2, ενώ στα σχήματα 3.2.1 έως 3.2.11 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματά τους.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 3.2: Προσδιορισμός των δειγμάτων με τη μέθοδο PXRD.

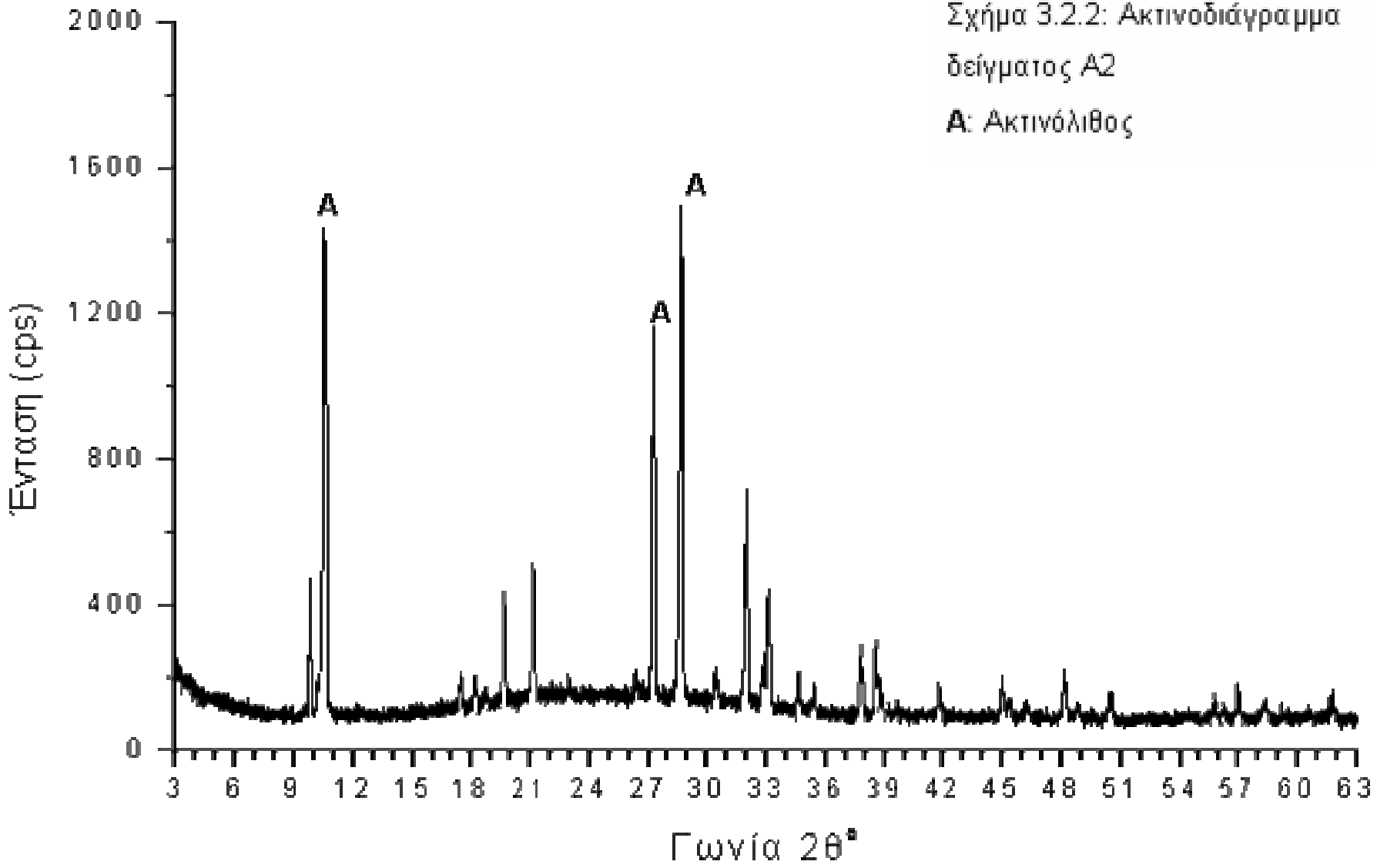
ΔΕΙΓΜΑ	**ΟΝΟΜΑ**
A1	Ακτινόλιθος
A2	Ακτινόλιθος
H1	Μαγνησιοκεροστίλβη
H2	Μαγνησιοκεροστίλβη
H3	Μαγνησιοκεροστίλβη
P1	Παργασίτης
P2	Παργασίτης
P3	Παργασίτης
T1	Τρεμολίτης
T2	Τρεμολίτης
T3	Τρεμολίτης



Σχήμα 3.2.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Α1

Α: Ακτινόλιθος

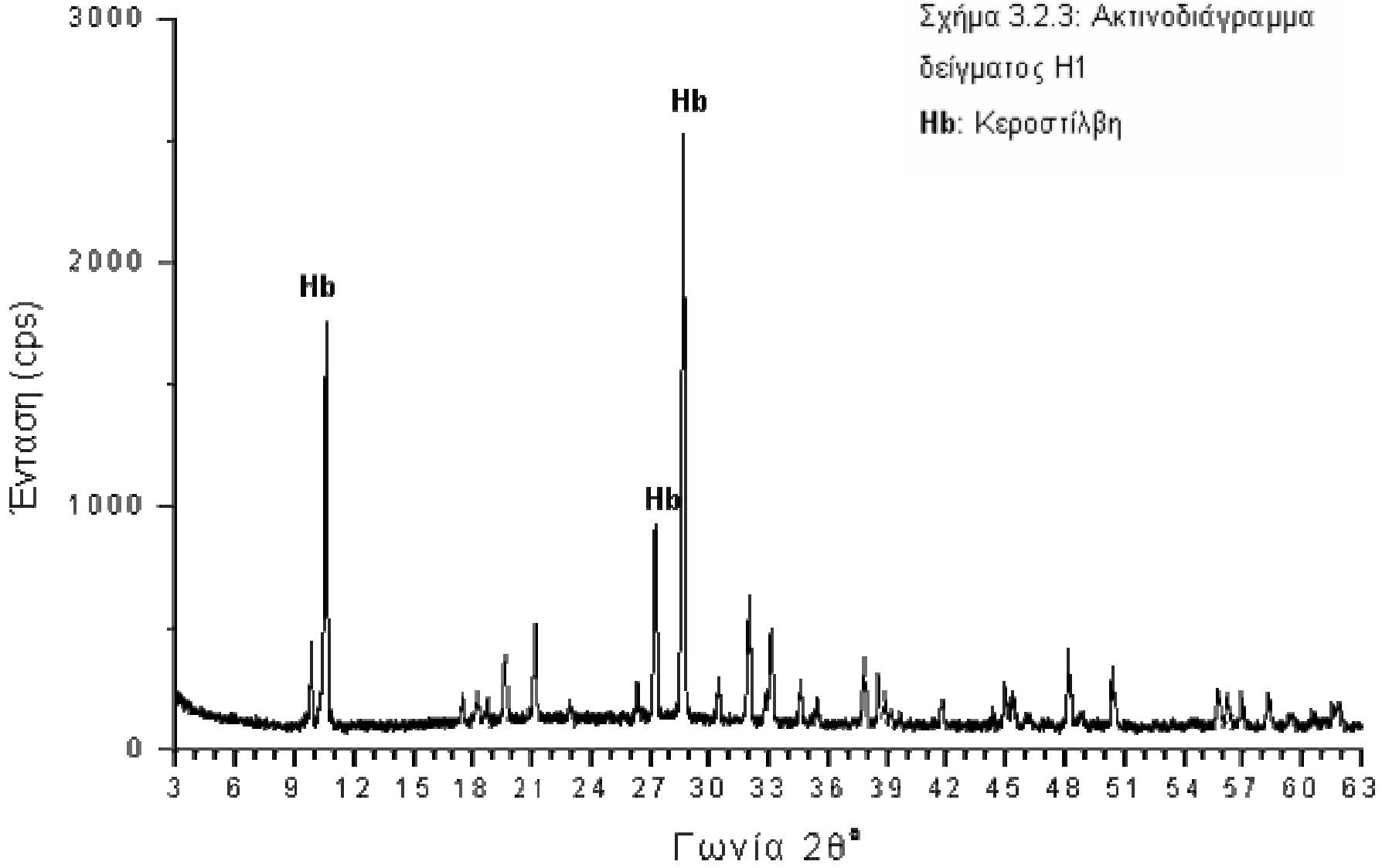
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Α2

Α: Ακτινόλιθος

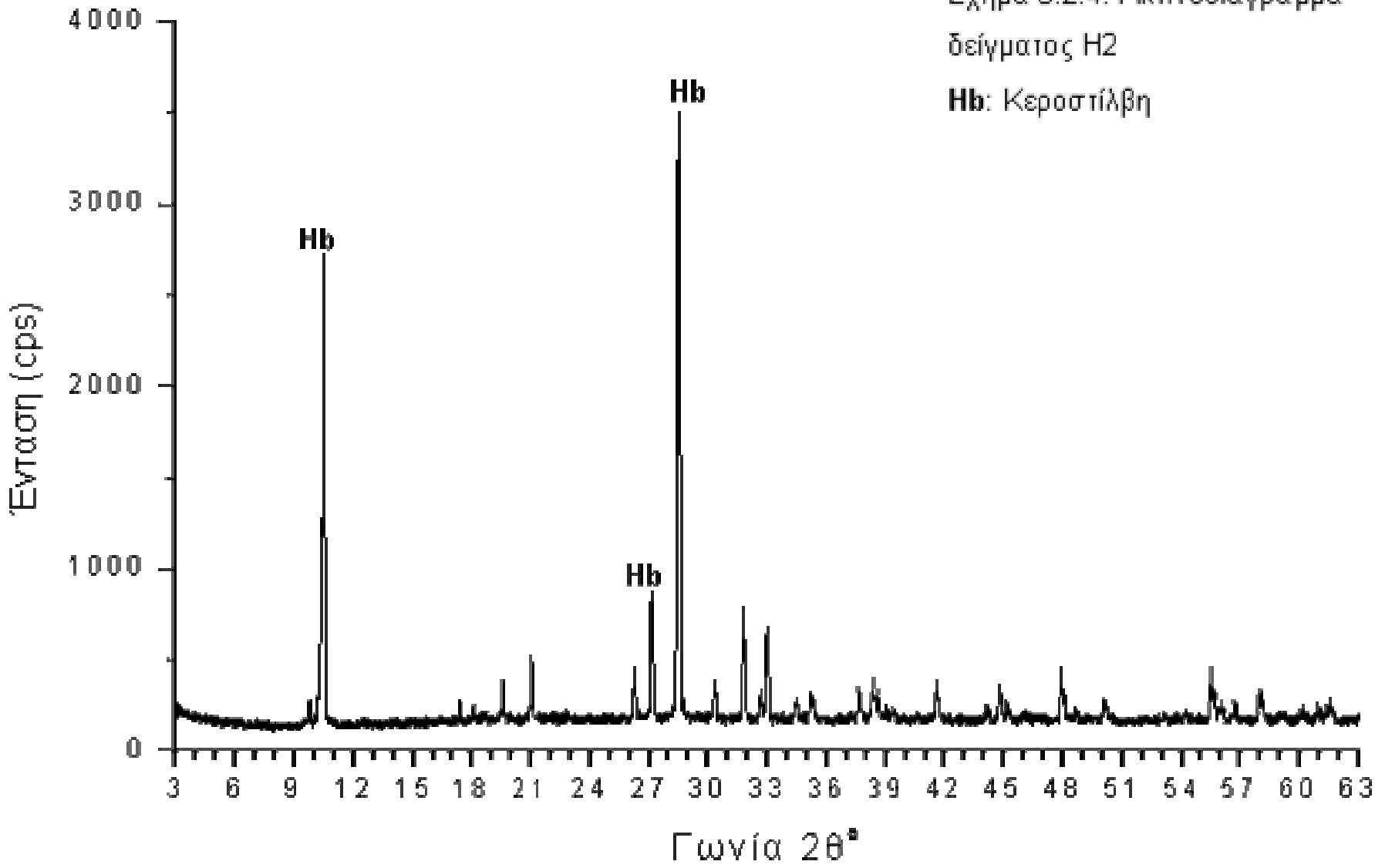
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Η1

Hb: Κεροστίλβη

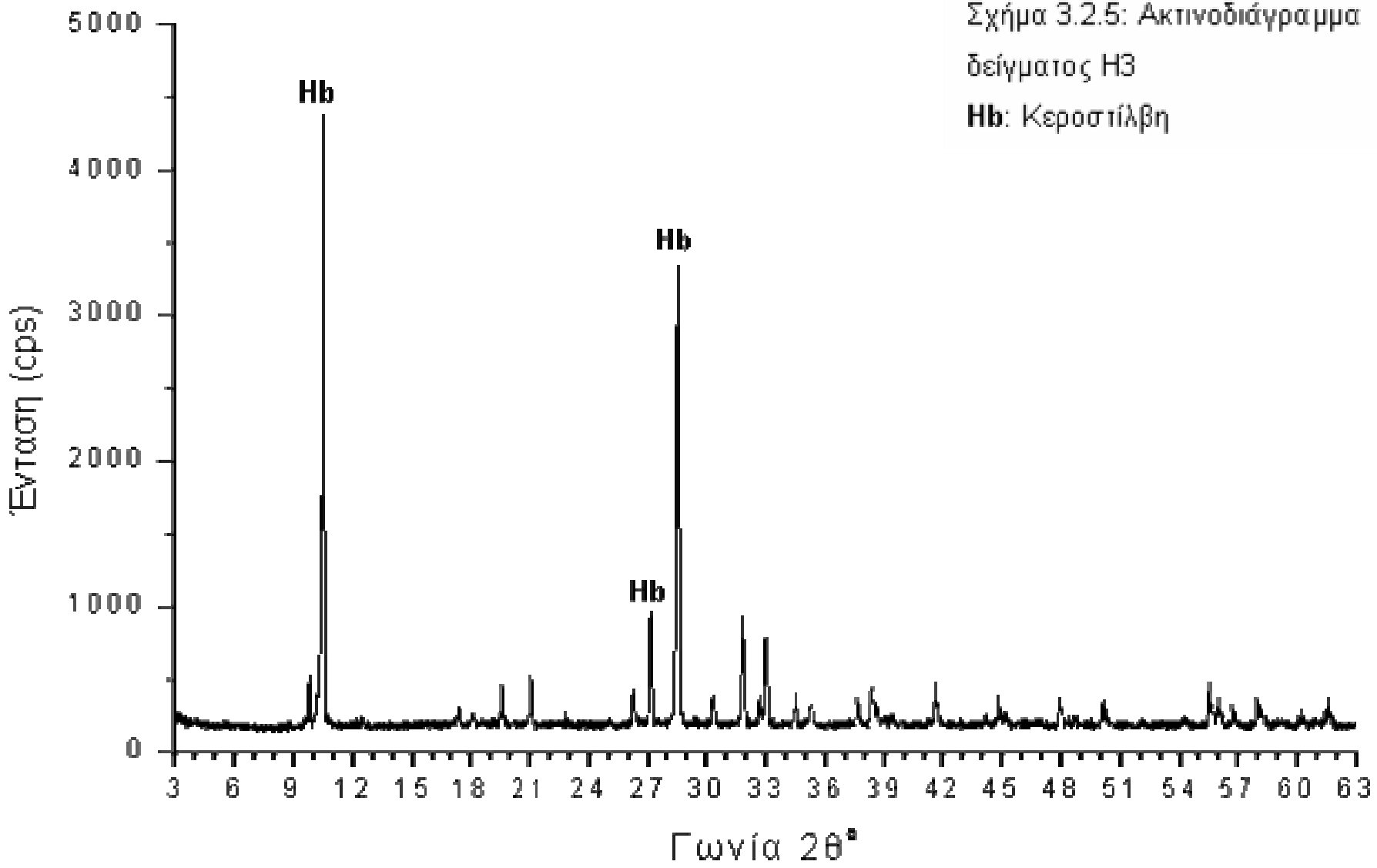
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Η2

Hb: Κεροστίλβη

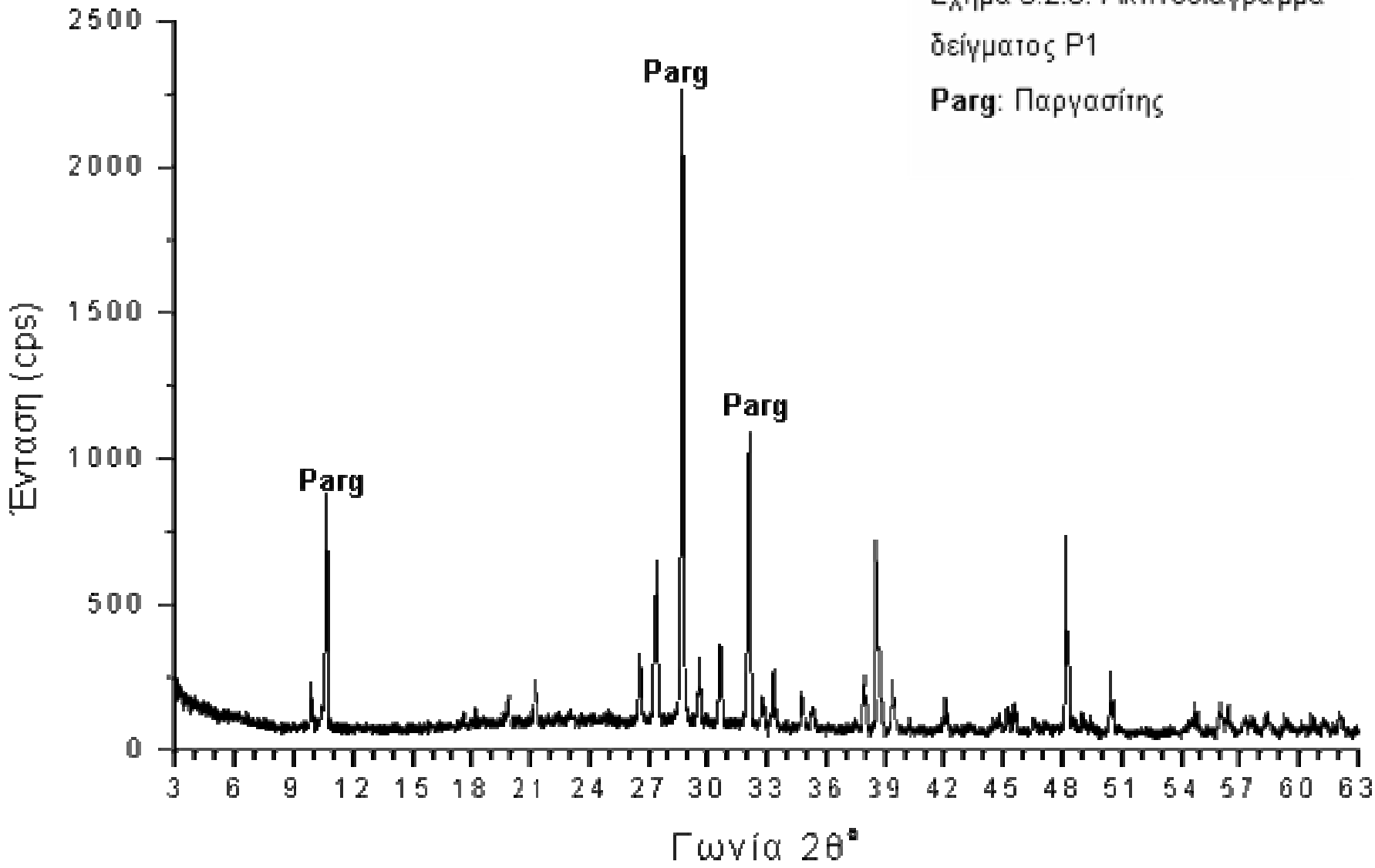
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Η3

Hb: Κεροστίλβη

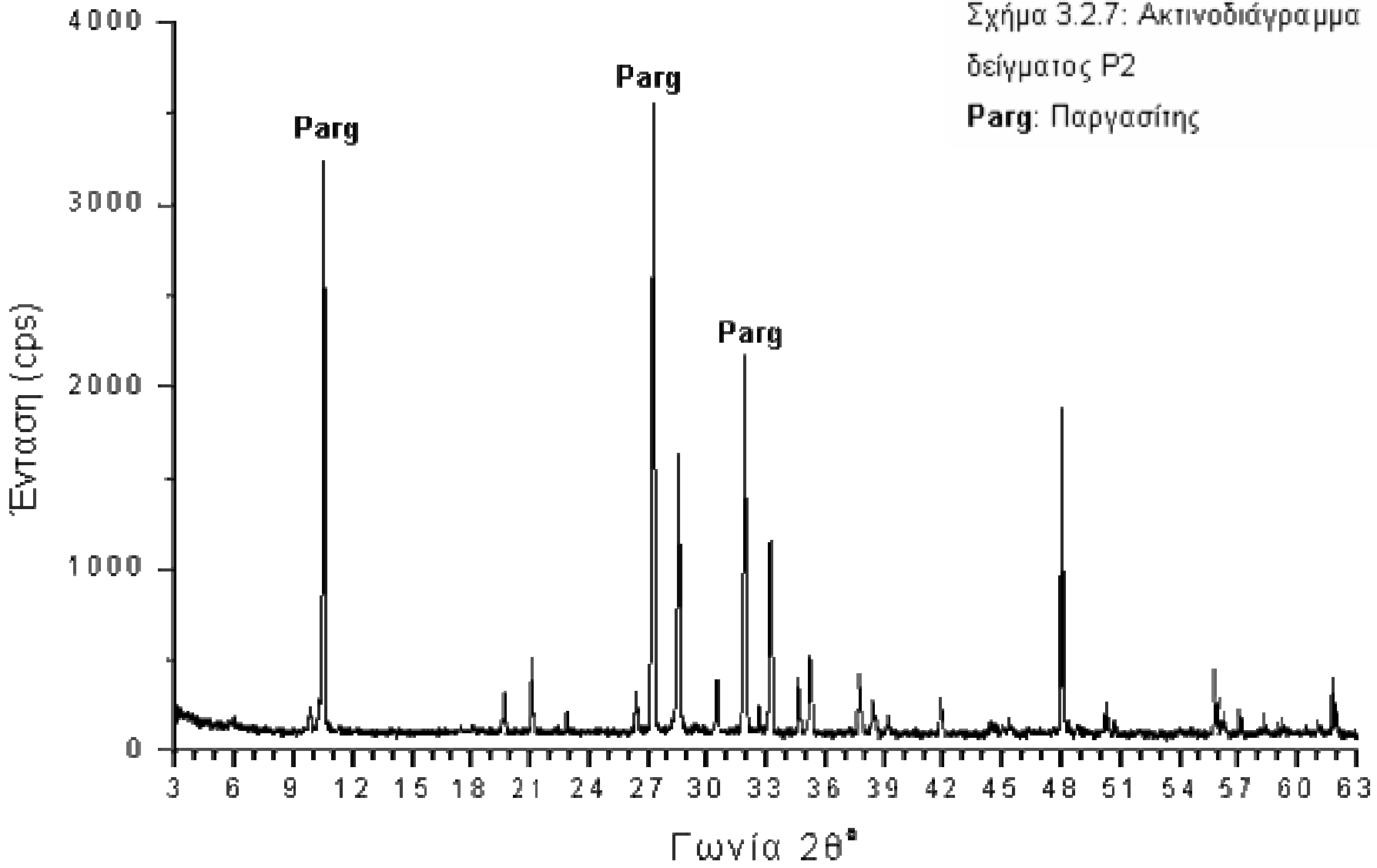
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος P1

Parg: Παργασίτης

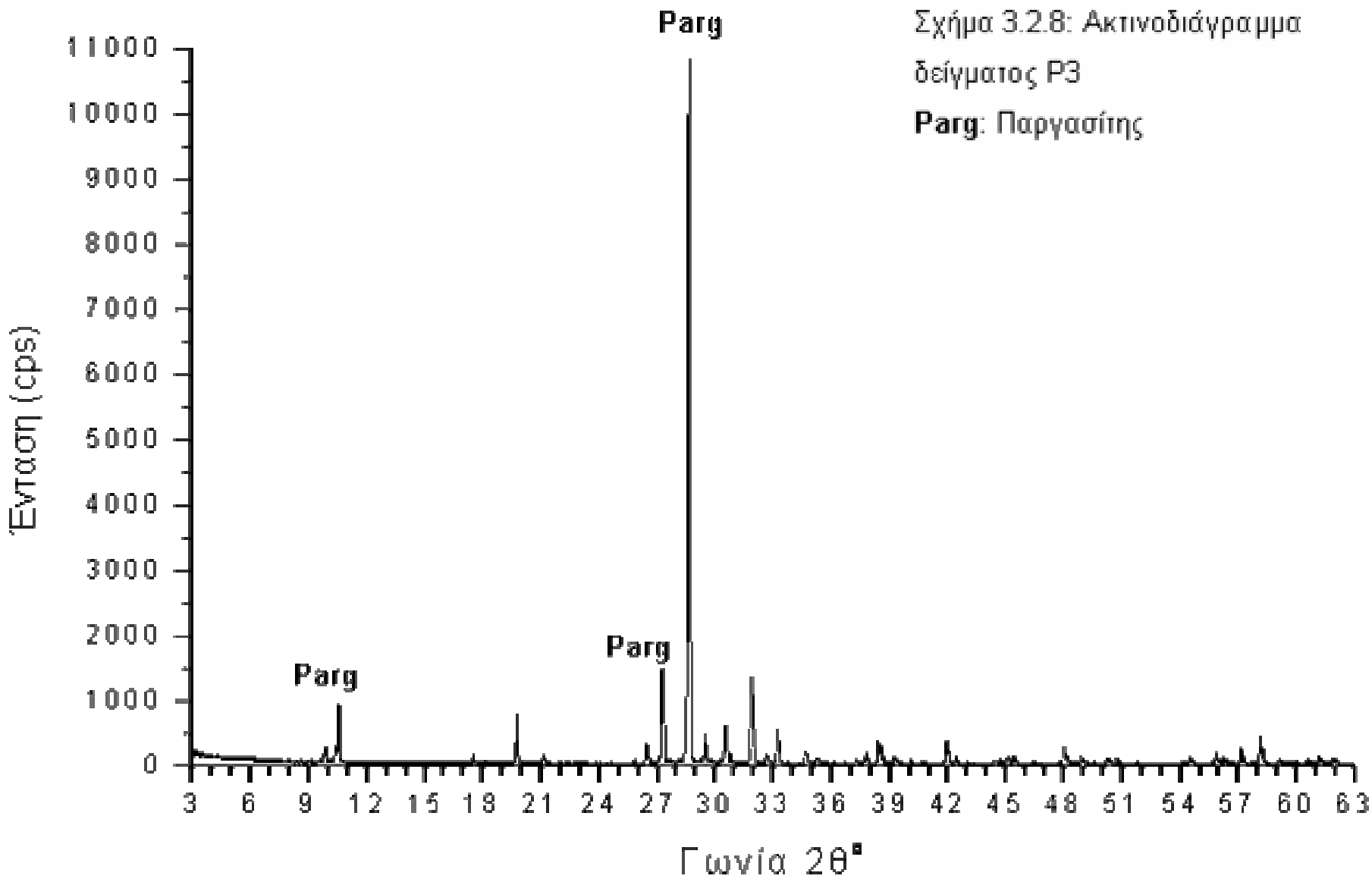
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος P2

Parg: Παργασίτης

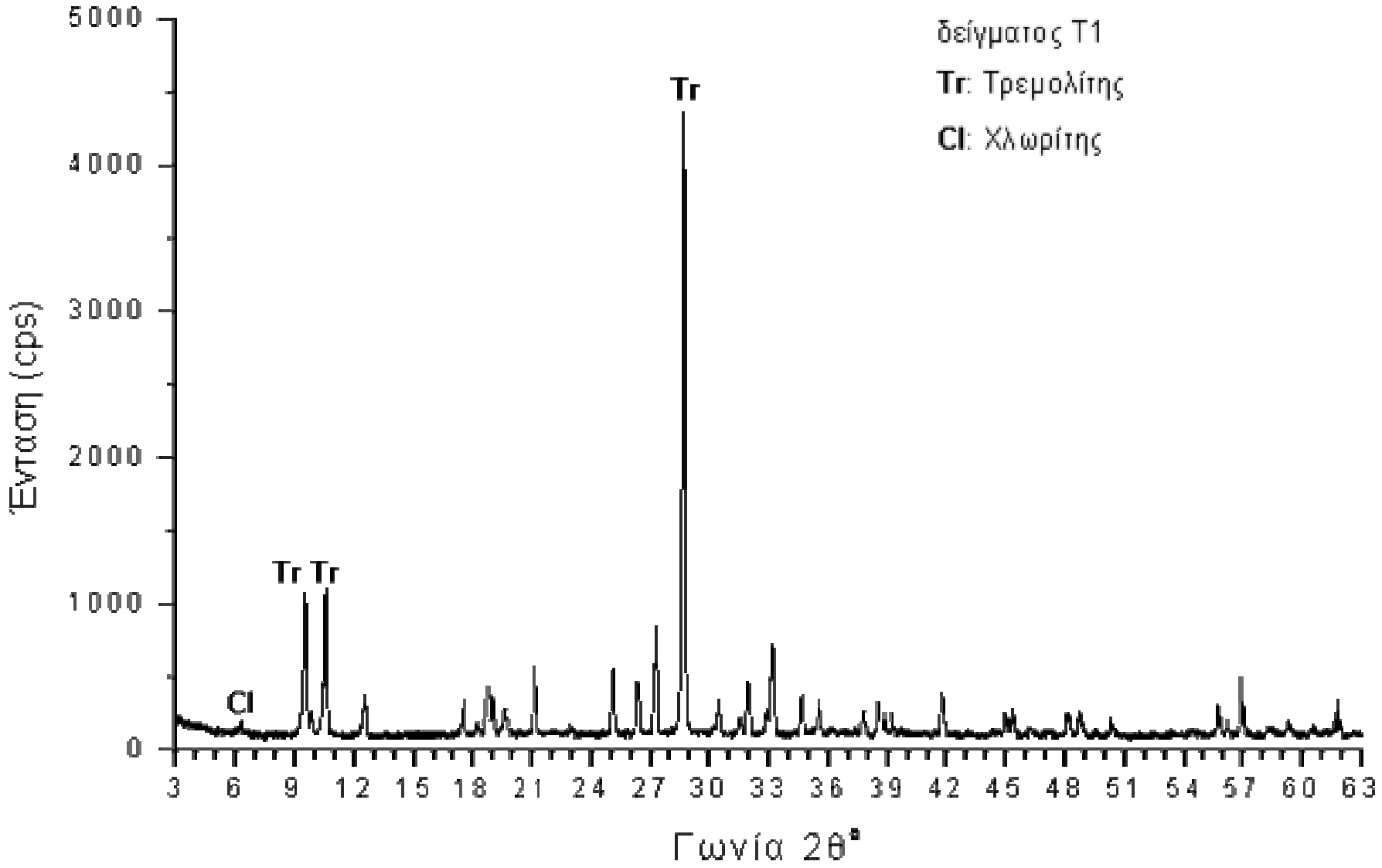
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Ρ3

Parg: Παργασίτης

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

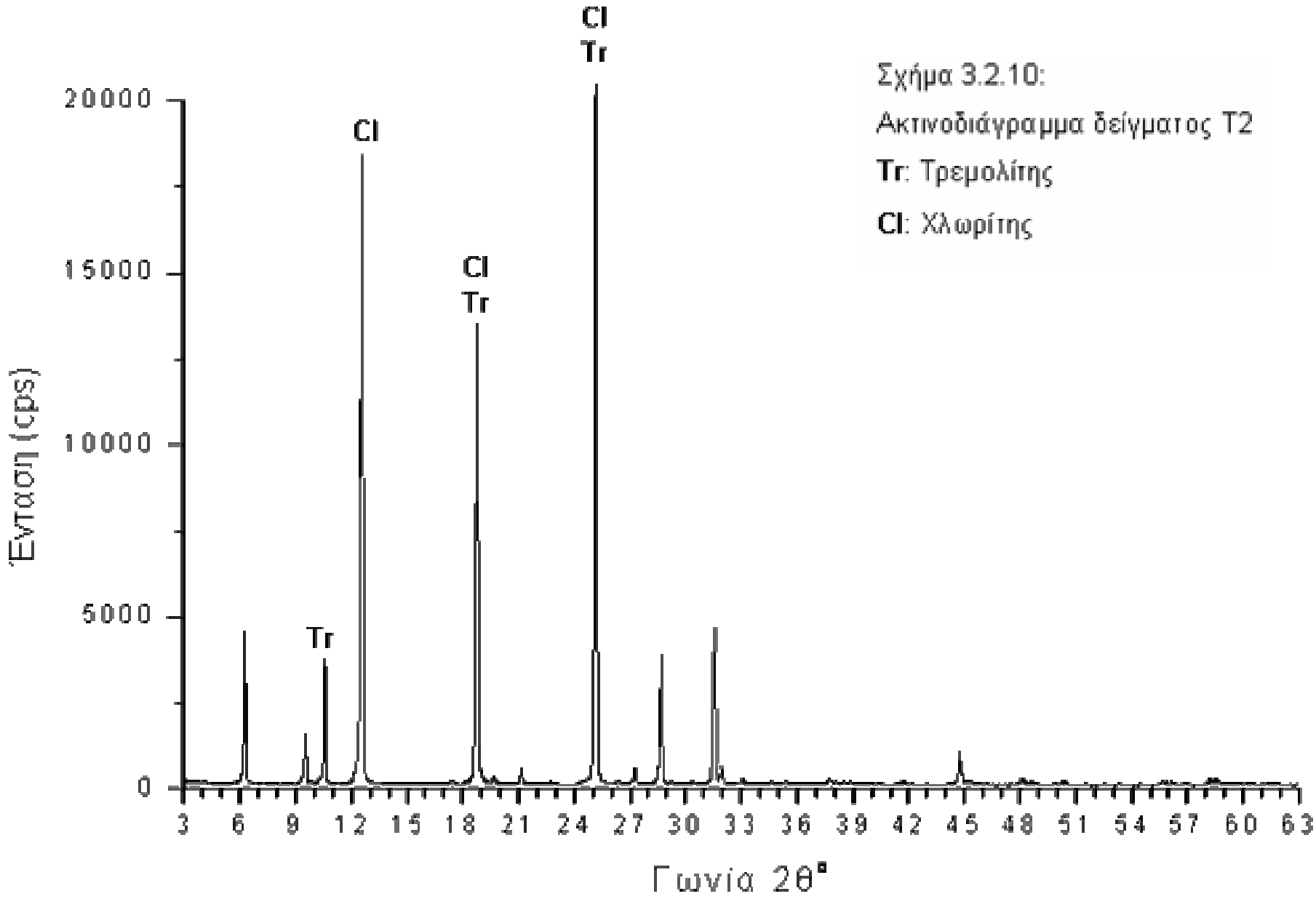


Σχήμα 3.2.9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Τ1

Tr: Τρεμολίτης

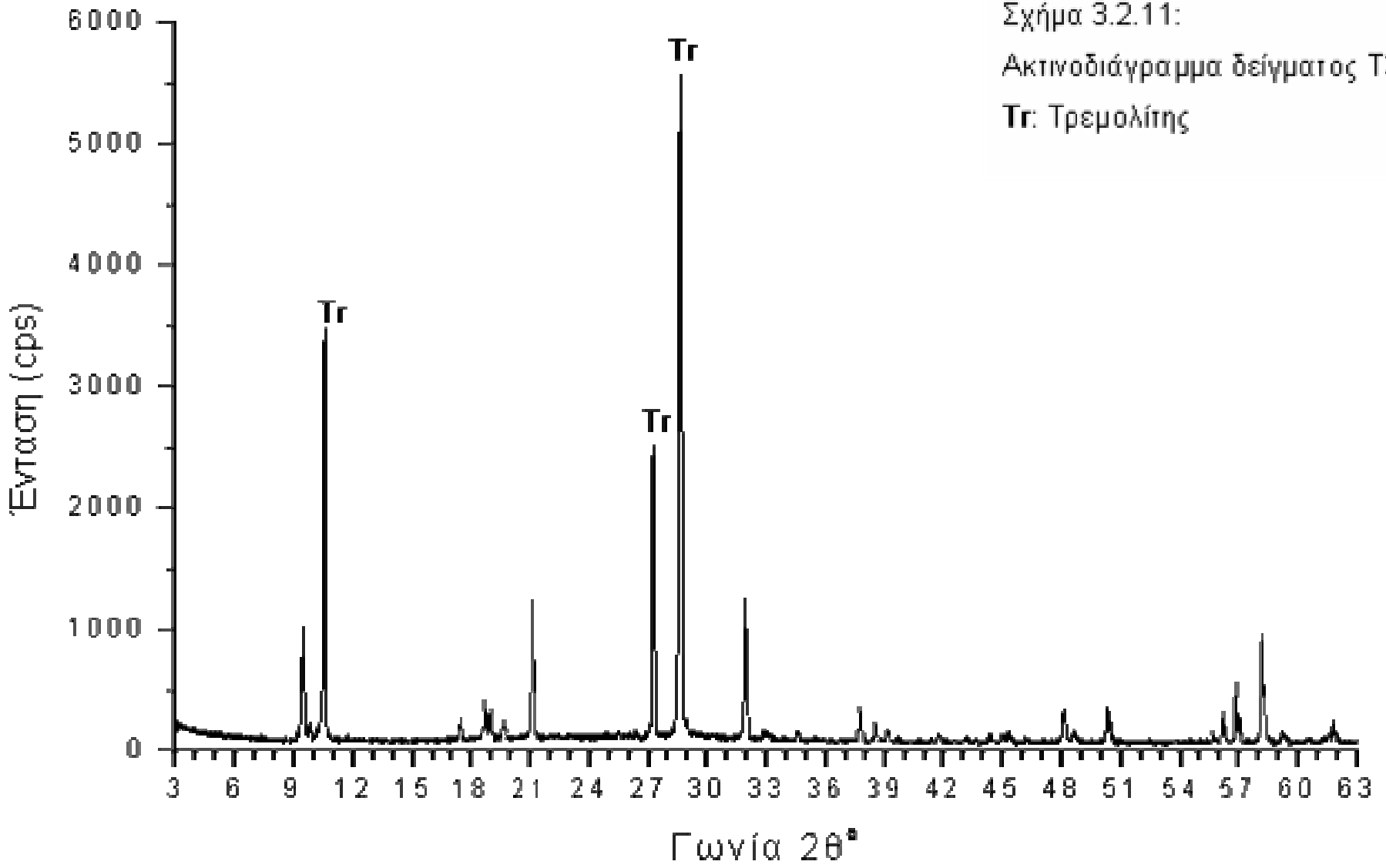
Cl: Χλωρίτης

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.10:
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Τ2
Tr: Τρεμολίτης
Cl: Χλωρίτης

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.2.11:
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Τ3
Tr: Τρεμολίτης

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

3.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ EDS (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)

Ως δεύτερη μέθοδος προσδιορισμού των ορυκτών που εξετάζονται, χρησιμοποιήθηκε η χημική τους ανάλυση στο Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο Jeol JSM-840A του Α.Π.Θ. στο οποίο είναι ενσωματωμένο φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (EDS). Οι αναλύσεις έγιναν με τάση 20kV και ένταση ρεύματος 0,4mA. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν στιλπνές τομές των δειγμάτων στις οποίες έγινε σε διάφορα μέρη τους ανάλυση σημείου. Σε κρυστάλλους που μπορούσαν να προσδιοριστούν οι κρυσταλλογραφικοί άξονες τα δείγματα προσανατολίστηκαν έτσι ώστε η προς ανάλυση επιφάνεια να είναι η (001). Τα σημεία επιλέχθηκαν να βρίσκονται πάνω σε μία ευθεία από το κέντρο προς την περιφέρεια του κρυστάλλου ώστε στην περίπτωση ζωνώδους κρυστάλλου να υπολογίζεται η μέση χημική σύσταση του ορυκτού από το μέσο όρο των μετρήσεων. Στην περίπτωση που δεν μπορούσε να γίνει προσανατολισμός των κρυσταλλογραφικών αξόνων ή το δείγμα δεν ήταν μονοκρύσταλλος, τα σημεία ανάλυσης ήταν διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του δείγματος, στην πρώτη περίπτωση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα σημεία που επιλέχθηκαν για ανάλυση ήταν από διάφορους κρυστάλλους του ορυκτού.

Ο προσδιορισμός του ονόματος των ορυκτών έγινε σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας των αμφιβόλων των Leake *et al.* (2003) (Πιν. 3.3).

Πίνακας 3.3: Μέσοι όροι χημικών αναλύσεων των αμφιβόλων που εξετάστηκαν και ταξινόμησή τους κατά Leake *et al.* (2003).

		P1	P2	P3	H1	H2	H3
SiO_2		44,82	43,88	46,78	52,34	49,35	51,94
TiO_2		0,06	0,57	0,00	0,20	0,76	0,67
Al_2O_3		14,07	13,66	12,07	5,98	4,05	4,20
FeO		3,04	4,73	1,30	6,19	13,68	11,22
MnO		0,03	0,09	0,06	0,26	0,56	0,83
MgO		19,49	18,95	21,82	19,76	15,08	16,44
CaO		12,01	11,20	11,97	10,88	12,85	11,03
Na_2O		3,27	3,42	3,34	1,23	0,84	1,03
K_2O		0,68	0,79	1,08	0,10	0,31	0,30
Total		**97,46**	**97,29**	**98,40**	**96,96**	**97,49**	**97,66**
		Ατομική συμμετοχή με βάση 23 οξυγόνα					
Si		6,312	6,224	6,488	7,313	7,245	7,417
Al^{IV}		1,688	1,776	1,512	0,687	0,701	0,583
Ti		0,000	0,000	0,000	0,000	0,054	0,000
	T	***8,000***	***8,000***	***8,000***	***8,000***	***8,000***	***8,000***
Al^{VI}		0,648	0,507	0,462	0,298	0,000	0,124
Ti		0,006	0,061	0,000	0,021	0,031	0,072
Fe^{3+}		0,178	0,365	0,144	0,359	0,137	0,328
Cr		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg		4,091	4,007	4,395	4,116	3,301	3,499
Fe^{2+}		0,078	0,060	0,000	0,206	1,531	0,976
Mn		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	C	***5,000***	***5,000***	***5,000***	***5,000***	***5,000***	***5,000***
Mg		0,000	0,000	0,117	0,000	0,000	0,000
Fe^{2+}		0,102	0,136	0,006	0,159	0,012	0,036
Mn		0,004	0,011	0,006	0,031	0,069	0,101
Ca		1,812	1,703	1,779	1,629	1,919	1,687
Na		0,082	0,150	0,092	0,181	0,000	0,176
	B	***2,000***	***2,000***	***2,000***	***2,000***	***2,000***	***2,000***
Na		0,811	0,790	0,807	0,152	0,240	0,109
K		0,122	0,143	0,191	0,018	0,059	0,055
	A	***0,933***	***0,932***	***0,998***	***0,170***	***0,299***	***0,164***
Ταξινόμηση		Παργασίτης	Παργασίτης	Παργασίτης	Μαγνησιο-κεροστίλβη	Μαγνησιο-κεροστίλβη	Μαγνησιο-κεροστίλβη

Πίνακας 3.3: (Συνέχεια)

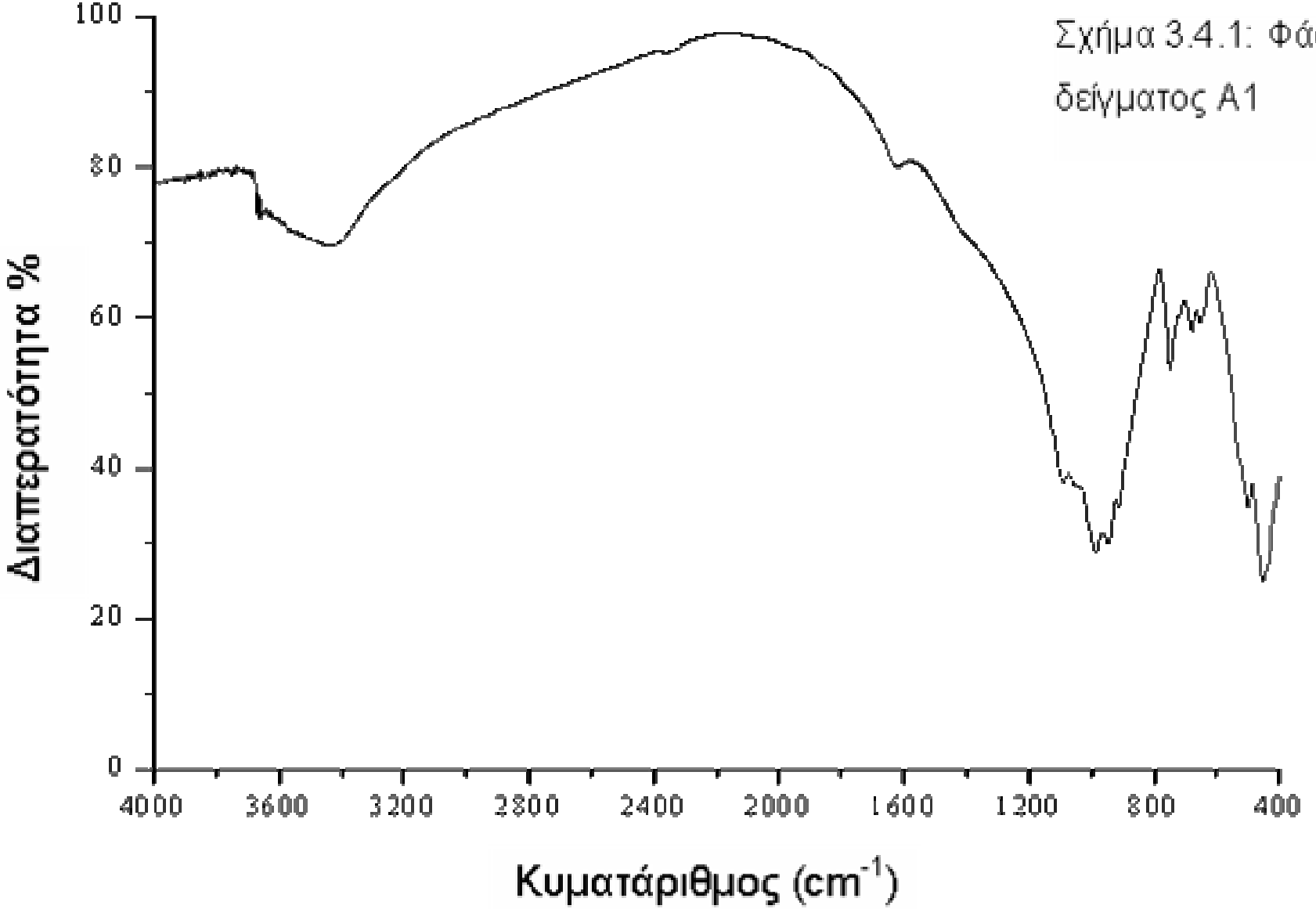
		A1	A2	T1	T2	T3
SiO_2		53,59	56,24	57,24	56,19	57,49
TiO_2		0,22	0,11	0,06	0,00	0,06
Al_2O_3		4,78	2,80	1,19	1,05	0,87
FeO		8,67	5,81	3,48	4,18	3,38
MnO		0,14	0,17	0,19	0,36	0,45
MgO		17,64	21,13	24,10	22,10	23,17
CaO		11,68	10,86	11,06	10,91	11,54
Na_2O		0,88	0,86	0,48	0,26	0,16
K_2O		0,14	0,10	0,00	0,00	0,00
Total		**97,72**	**98,06**	**97,78**	**95,05**	**97,12**
		Ατομική συμμετοχή με βάση 23 οξυγόνα				
Si		7,527	7,737	7,823	7,928	7,918
Al^{IV}		0,473	0,263	0,177	0,072	0,082
Ti		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	T	***8,000***	***8,000***	***8,000***	***8,000***	***8,000***
Al^{VI}		0,319	0,191	0,015	0,103	0,060
Ti		0,023	0,011	0,006	0,000	0,006
Fe^{3+}		0,194	0,158	0,085	0,024	0,031
Cr		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg		3,692	4,333	4,894	4,649	4,758
Fe^{2+}		0,772	0,307	0,000	0,224	0,145
Mn		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	C	***5,000***	***5,000***	***5,000***	***5,000***	***5,000***
Mg		0,000	0,000	0,016	0,000	0,000
Fe^{2+}		0,052	0,203	0,313	0,245	0,214
Mn		0,016	0,020	0,022	0,043	0,052
Ca		1,757	1,600	1,619	1,649	1,703
Na		0,175	0,177	0,031	0,063	0,032
	B	***2,000***	***2,000***	***2,000***	***2,000***	***2,000***
Na		0,064	0,052	0,095	0,008	0,010
K		0,025	0,018	0,000	0,000	0,001
	A	***0,088***	***0,070***	***0,095***	***0,008***	***0,011***
Ταξινόμηση		Ακτινόλιθος	Ακτινόλιθος-Τρεμολίτης	Τρεμολίτης	Τρεμολίτης	Τρεμολίτης

3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER (Fourier Transformed Infrared spectroscopy, FTIR)

Η μελέτη των δειγμάτων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier έγινε με την τεχνική του δισκίου KBr στην περιοχή του μεσαίου υπερύθρου (MIR) από 4000 έως 400cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 4cm^{-1} και 32 σαρώσεις (scans), ενώ τα φάσματα που λήφθηκαν ήταν διαπερατότητας. Το φασματοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου FTIR Spectrum 1000 της εταιρίας Perkin-Elmer του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ.

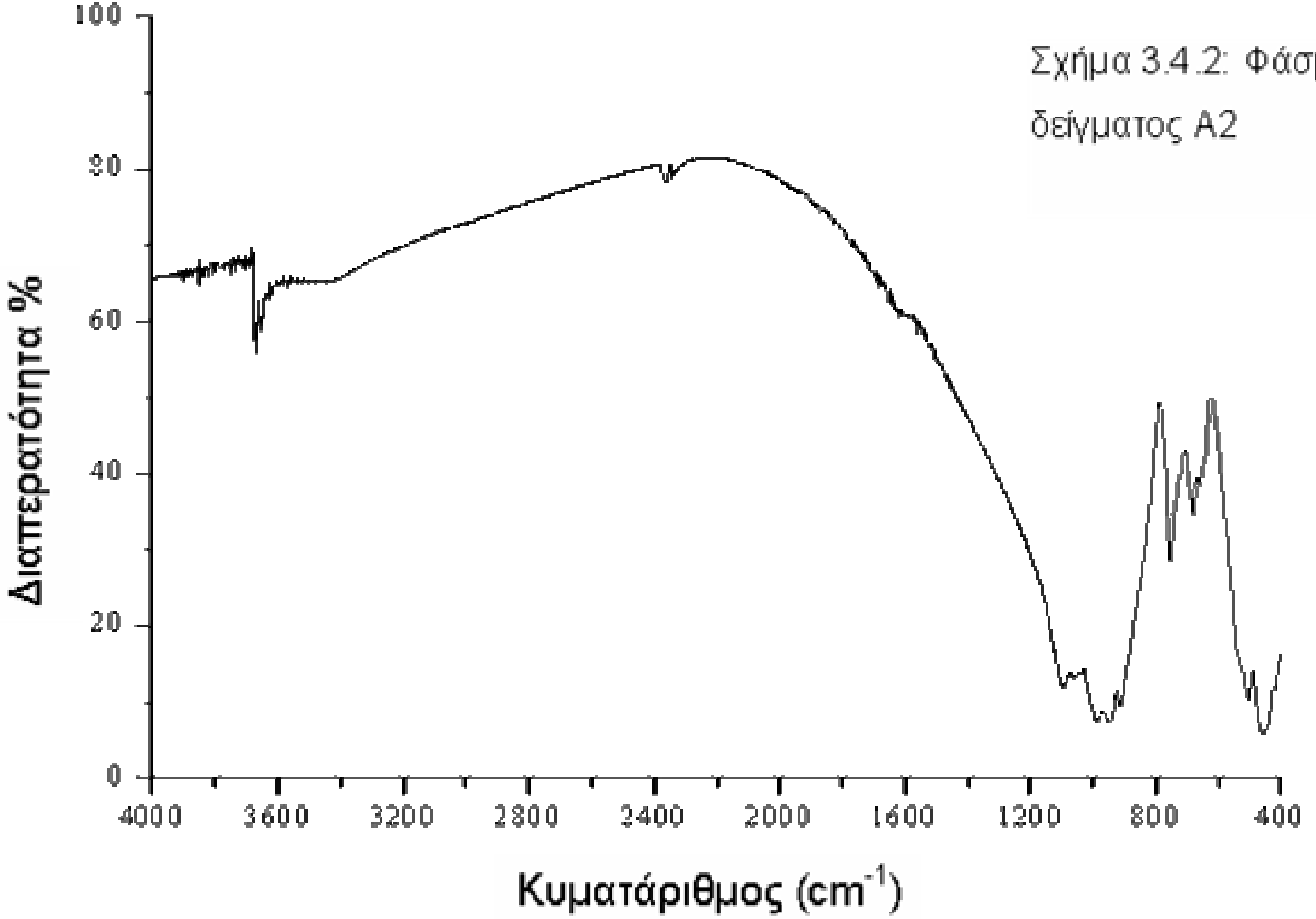
Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η τεχνική του δισκίου KBr επειδή στη μέθοδο αυτή το δείγμα είναι σε μορφή αναφούς κόνεως. Κατά τη λήψη φάσματος από τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα των ορυκτών μπορεί να απουσιάζουν κάποιες κορυφές, αφού στα διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα η μέθοδος «βλέπει» διαφορετικούς δεσμούς μεταξύ των ιόντων. Για την αποφυγή, λοιπόν, λήψης διαφορετικών φασμάτων των ίδιων ορυκτών και για την ακριβέστερη σύγκριση και ταυτοποίησή τους προτιμήθηκε να κονιοποιηθούν τα δείγματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον τυχαίο προσανατολισμό των κρυστάλλων, καθώς επίσης και τη λήψη δεδομένων από όλα τα διαφορετικά επίπεδά τους. Το μειονέκτημα, βέβαια, είναι ότι η ένταση ορισμένων κορυφών δεν είναι πάρα πολύ ισχυρή.

Η διαδικασία προετοιμασίας των δισκίων που ακολουθήθηκε ήταν η κονιοποίηση των δειγμάτων σε αχάτινο γουδί με προσθήκη ακετόνης για την αποφυγή οξείδωσης του Fe^{2+} μέχρι να γίνουν αναφής σκόνη. Από τη σκόνη αυτή 2,5mg ομογενοποιήθηκαν με 250mg καθαρού KBr απαλλαγμένου από υγρασία. Το μίγμα αυτό τοποθετήθηκε σε φορέα διαμέτρου 13mm και του ασκήθηκε πίεση 7t για 5 λεπτά σε υδραυλικό πιεστήριο χειρός. Τα φάσματα των αναλυθέντων δειγμάτων δίνονται στα σχήματα 3.4.1-3.4.11.



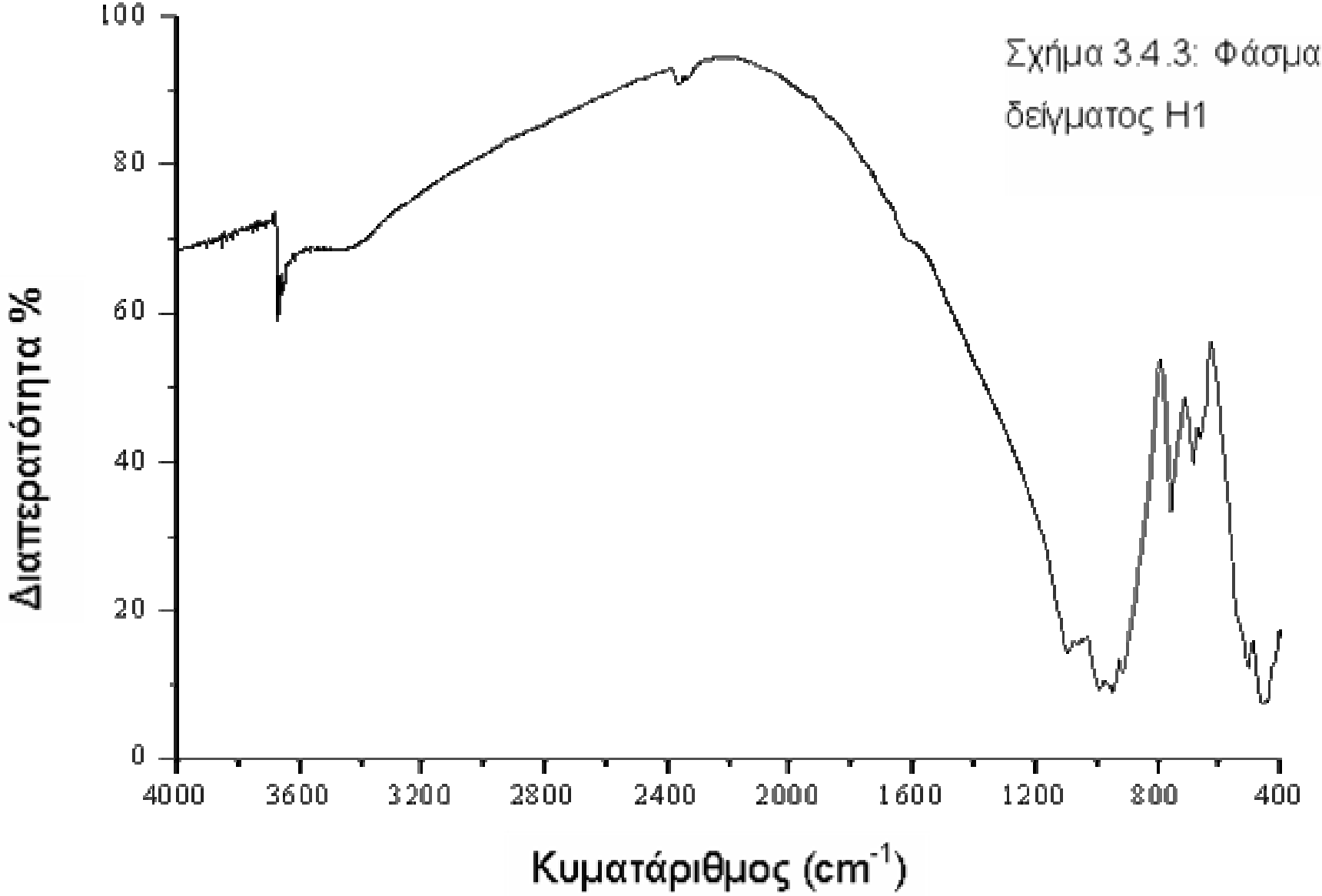
Σχήμα 3.4.1: Φάσμα δείγματος Α1

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.4.2: Φάσμα δείγματος Α2

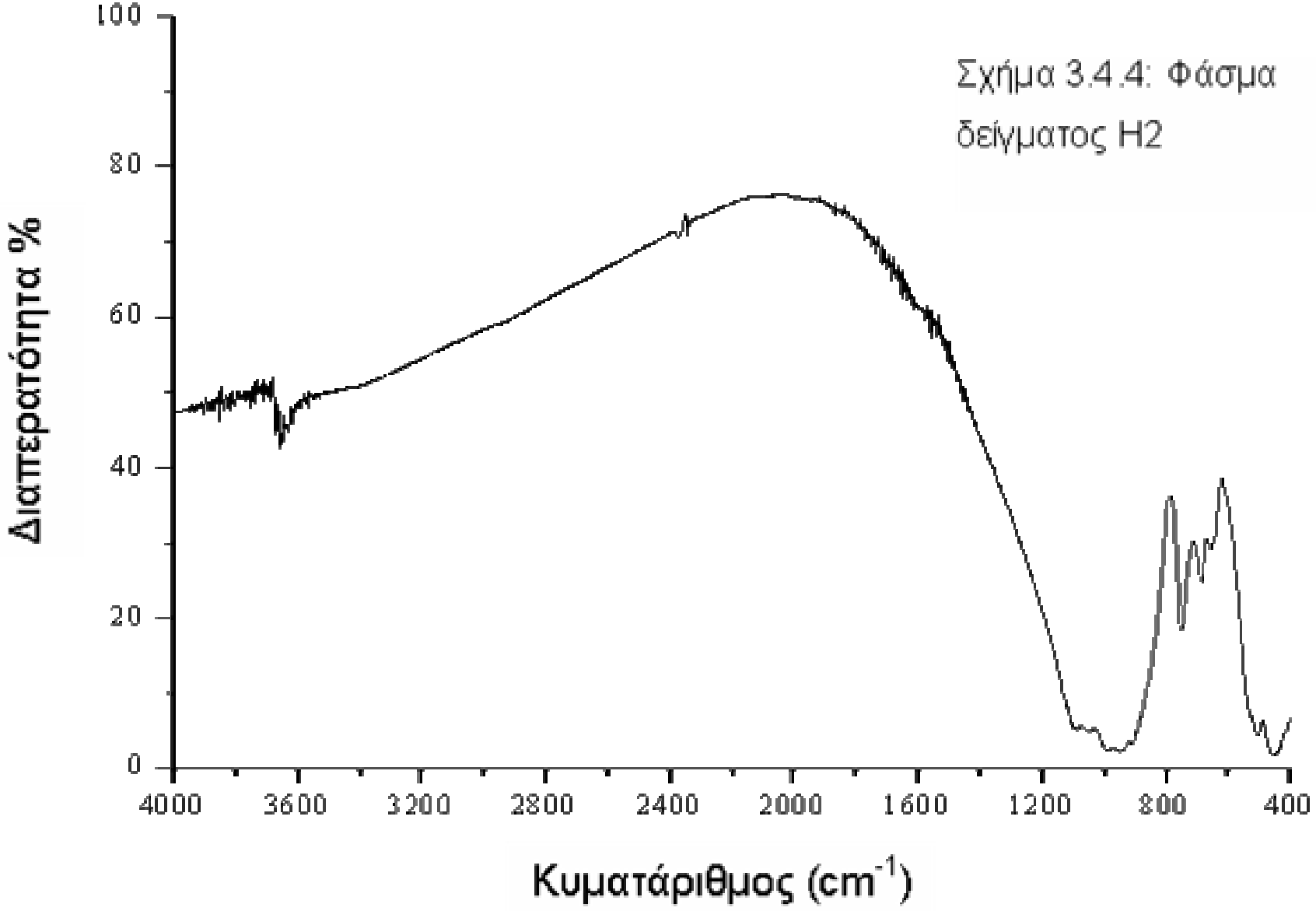
Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



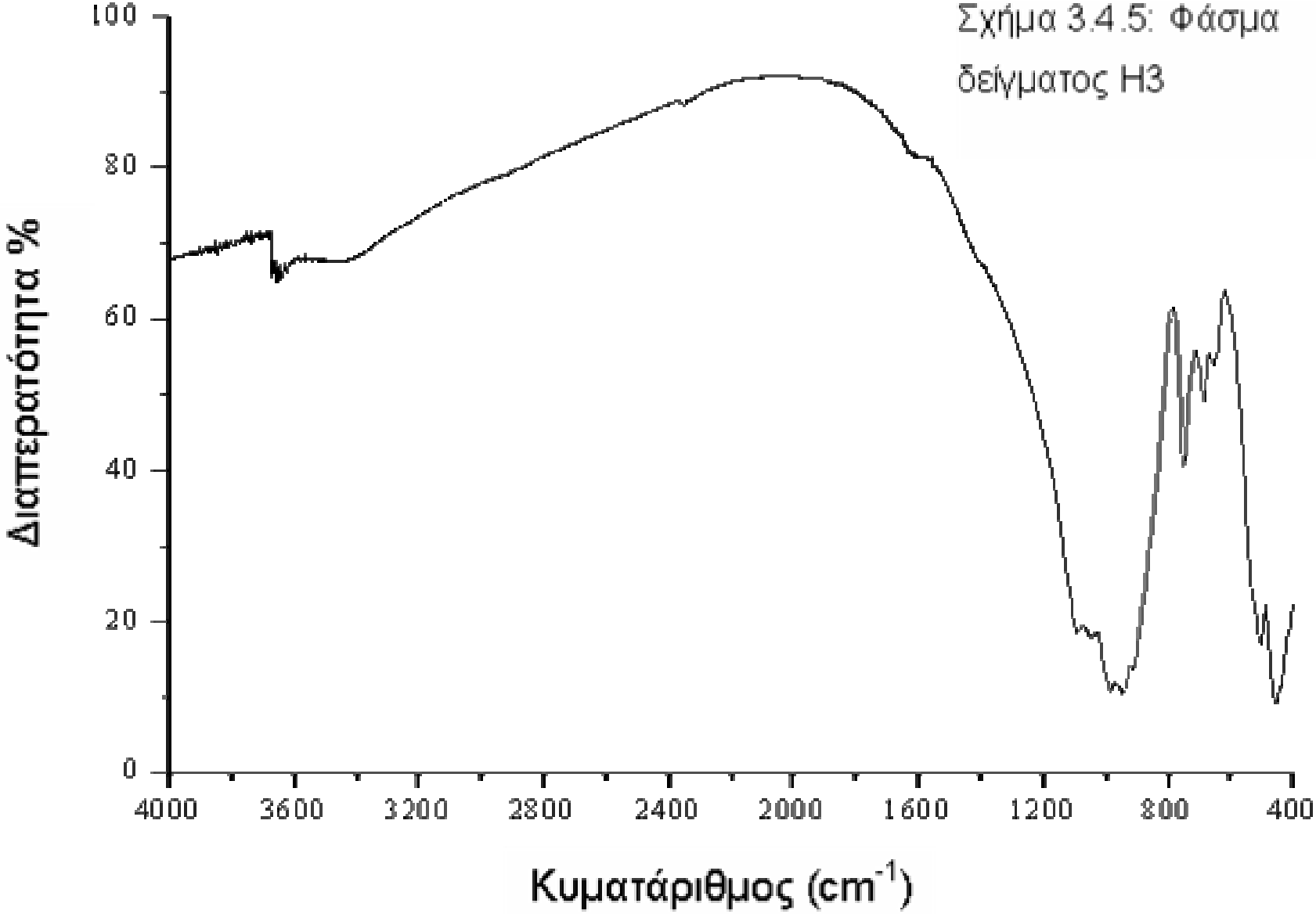
Σχήμα 3.4.3: Φάσμα δείγματος Η1

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

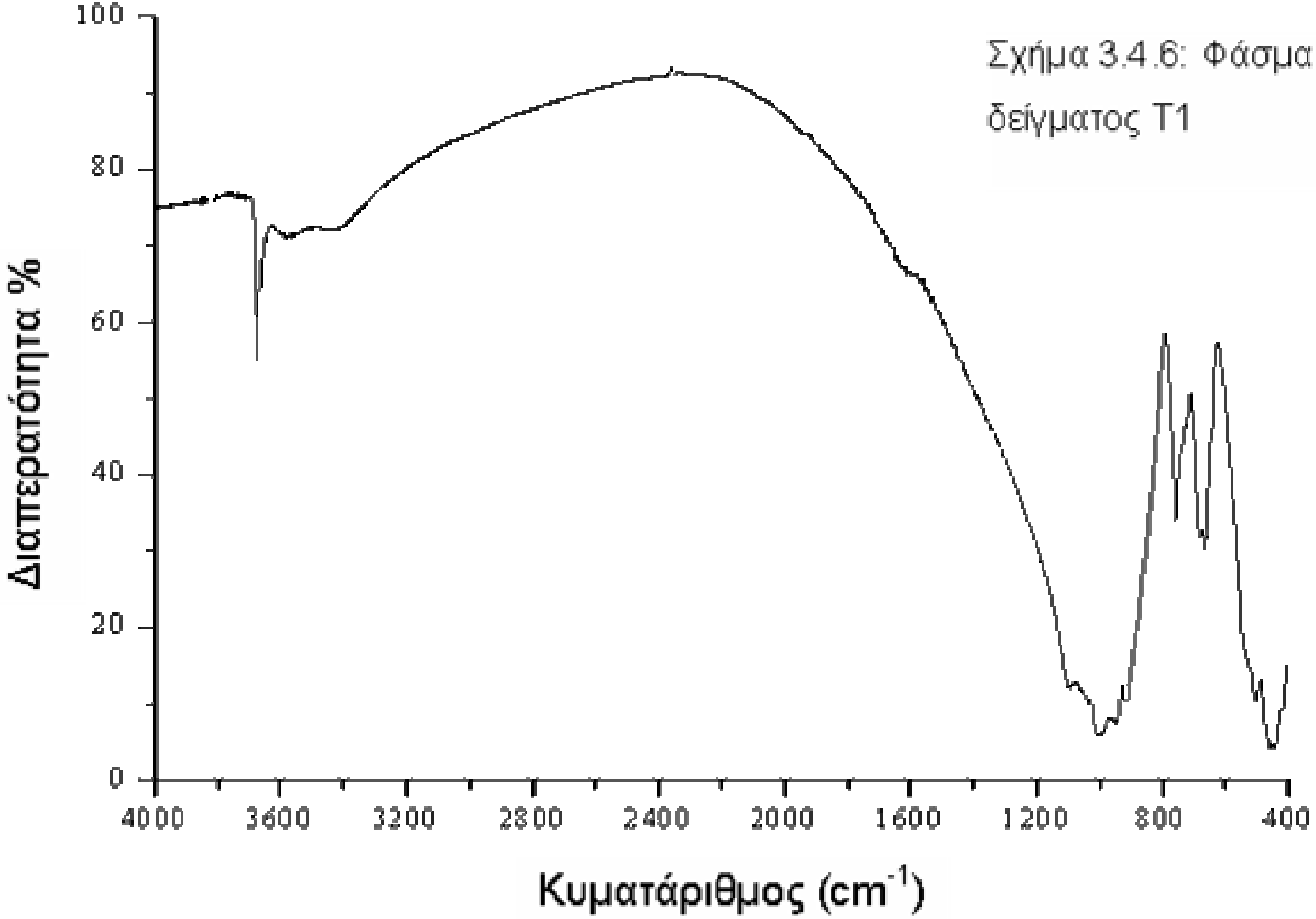


Σχήμα 3.4.4: Φάσμα δείγματος H2



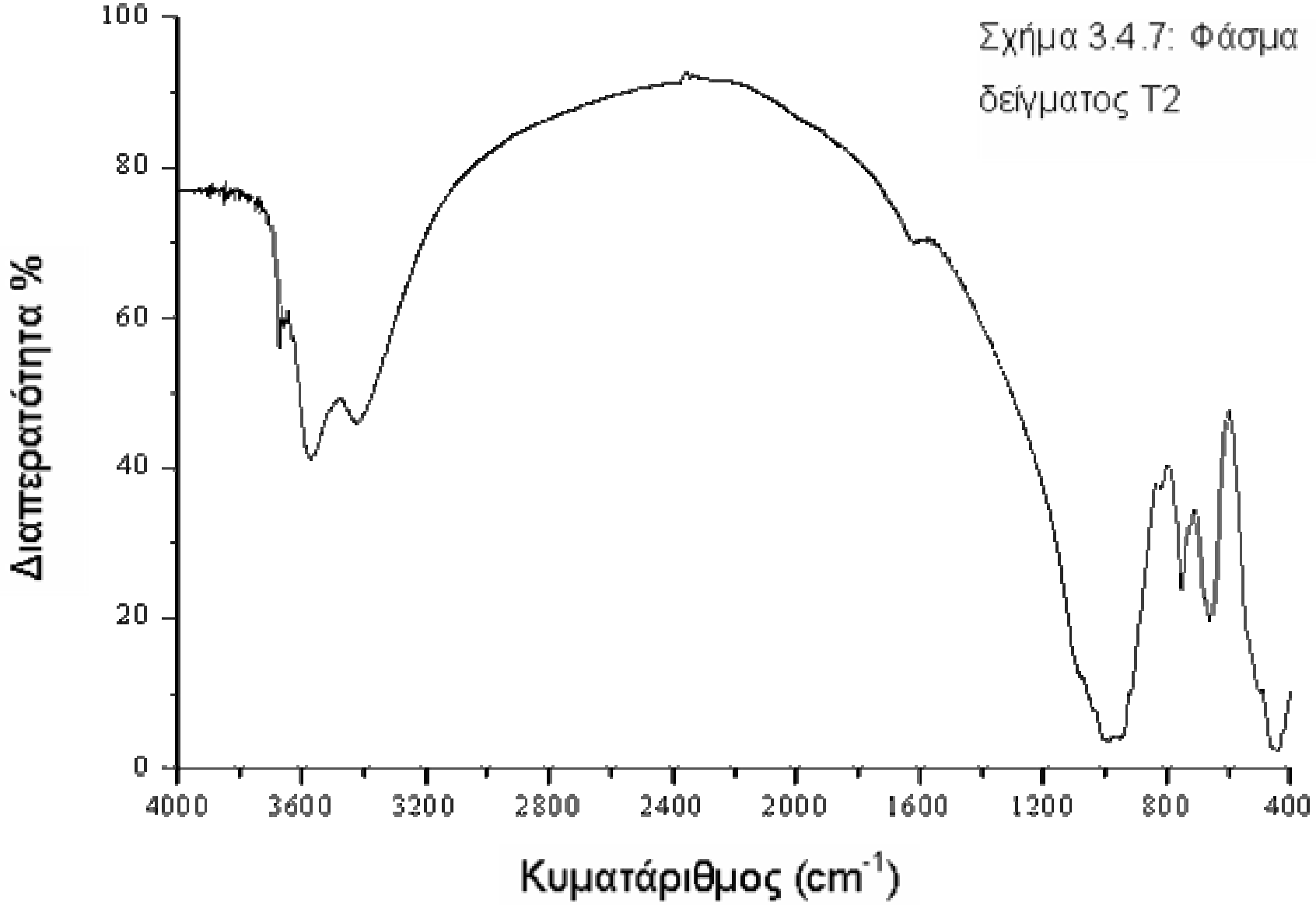
Σχήμα 3.4.5: Φάσμα δείγματος Η3

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



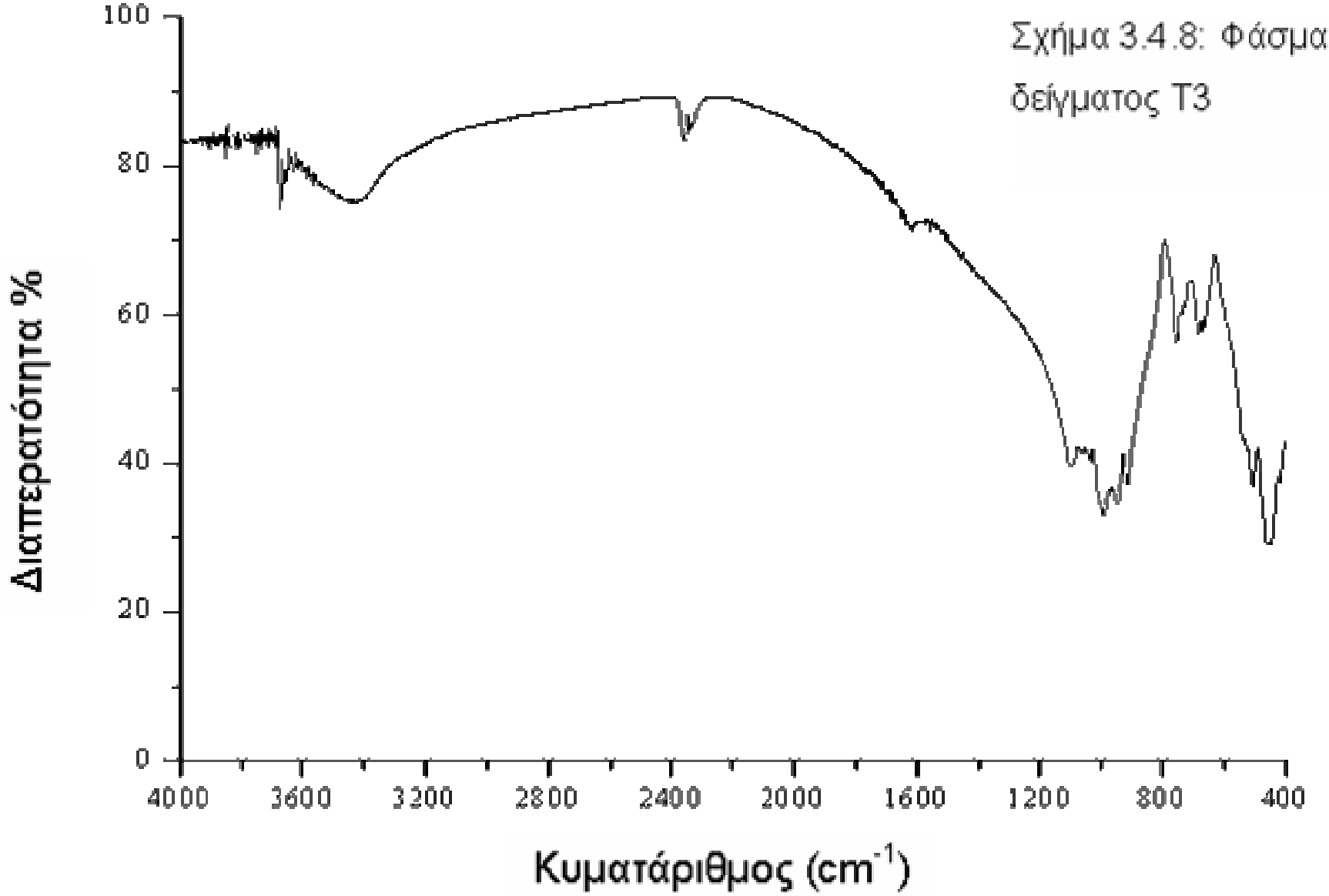
Σχήμα 3.4.6: Φάσμα δείγματος Τ1

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



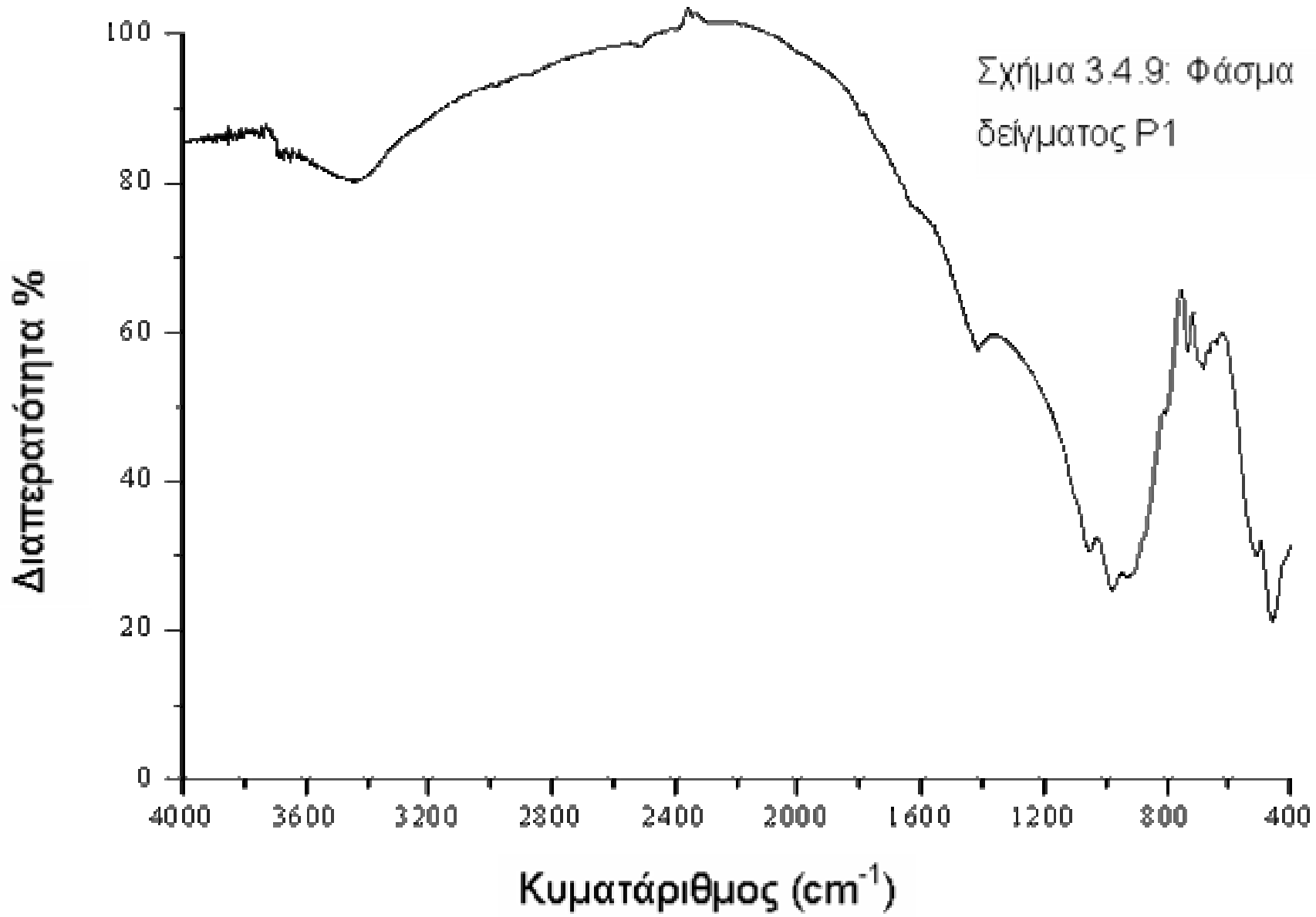
Σχήμα 3.4.7: Φάσμα δείγματος Τ2

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



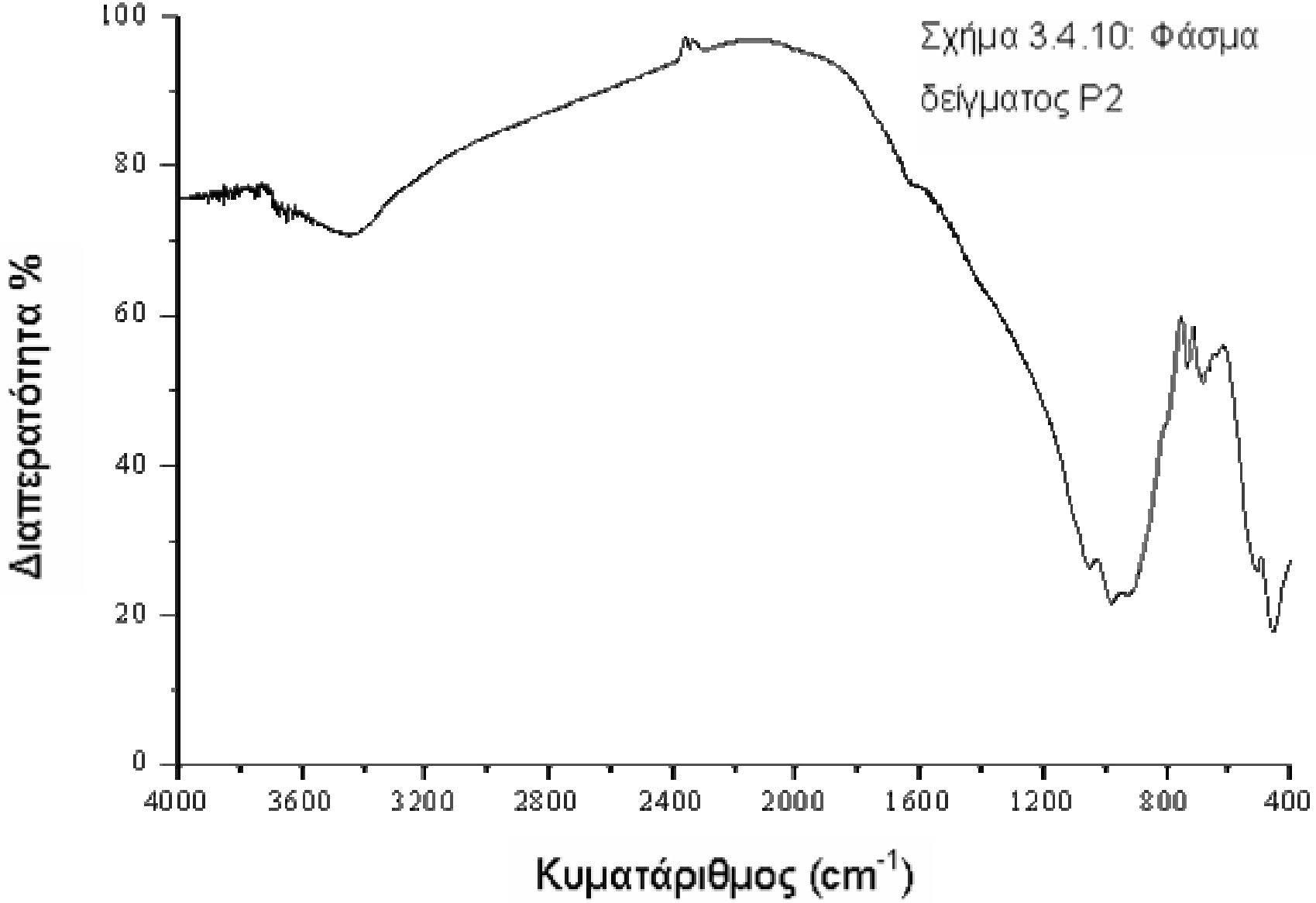
Σχήμα 3.4.8: Φάσμα δείγματος Τ3

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



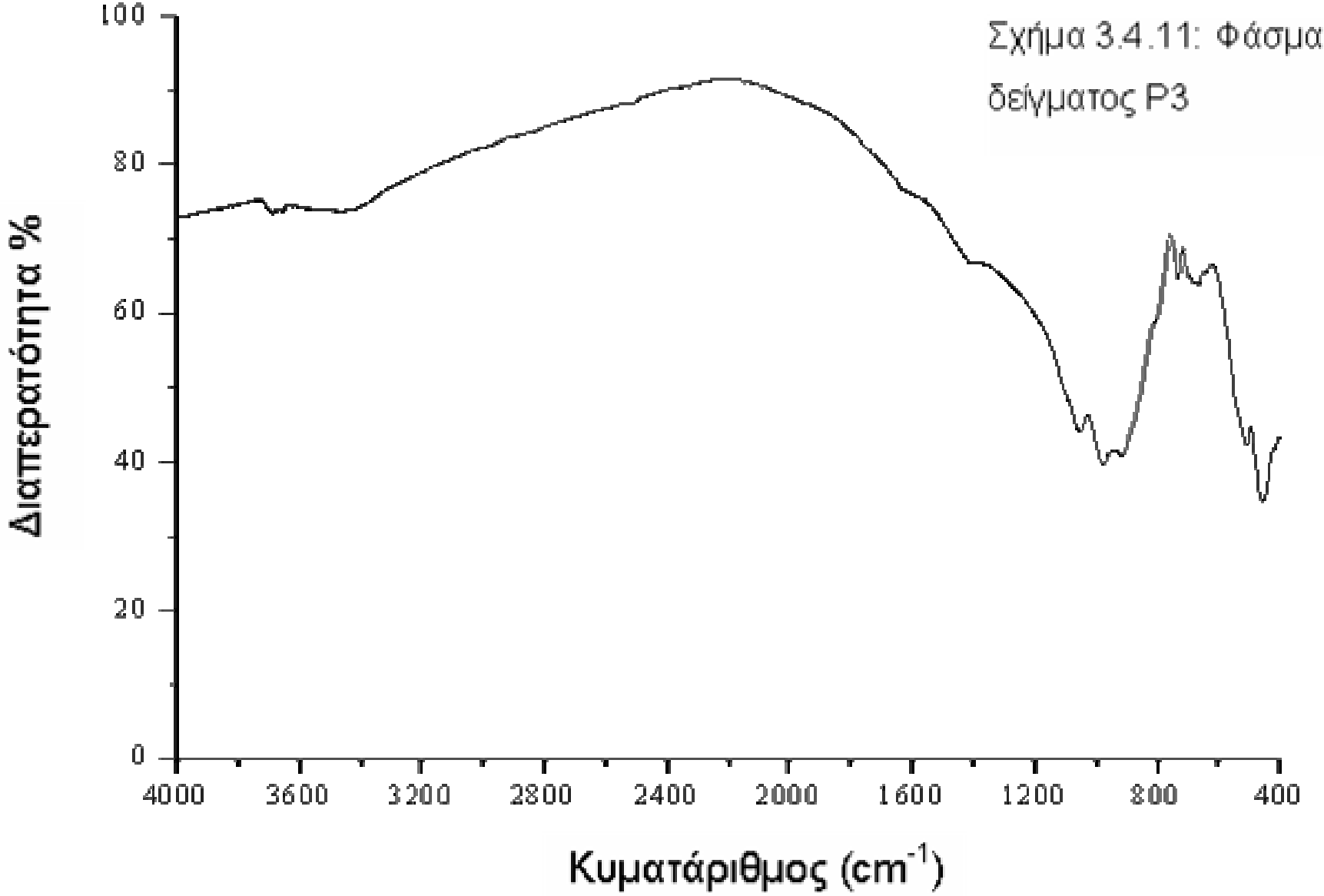
Σχήμα 3.4.9: Φάσμα δείγματος P1

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.4.10: Φάσμα δείγματος P2

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 3.4.11: Φάσμα δείγματος P3

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση (Πιν. 3.3) που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Κόνεως (PXRD), τα δείγματα που μελετώνται διακρίνονται σε 4 είδη ασβεσταμφιβόλων. Συγκεκριμένα, 2 δείγματα (Α1 και Α2) είναι ακτινόλιθοι, 3 μαγνησιο-κεροστίλβες (Η1, Η2 και Η3), 3 τρεμολίτες (Τ1, Τ2 και Τ3) και 3 παργασίτες (Ρ1, Ρ2 και Ρ3).

Στα φάσματα FTIR όλων των δειγμάτων παρατηρήθηκαν 2 περιοχές που εμφανίζονται οι κορυφές που μας ενδιαφέρουν:

1. Η περιοχή με κυματάριθμο από περίπου 1700cm^{-1} έως 400cm^{-1}, όπου εμφανίζονται οι δεσμοί του πυριτίου και του αργιλίου με το οξυγόνο στο πλέγμα (Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al κλπ.) και

2. Η περιοχή από 4000-3500cm^{-1}, όπου εμφανίζονται οι δεσμοί του υδροξυλίου με μέταλλα.

Στην ενδιάμεση φασματική περιοχή (3500-1700cm^{-1}) και πιο συγκεκριμένα στα 2400-2300cm^{-1} οι κορυφές που εμφανίζονται δεν ανήκουν σε δεσμούς του προς ανάλυση δείγματος, αλλά οφείλονται στην παρουσία ατμοσφαιρικού CO_2, που παγιδεύεται στο θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα για ανάλυση.

Παρακάτω εξετάζονται τα φάσματα των ορυκτών με βάση τη χημική τους ταξινόμηση και γίνεται μια προσπάθεια ερμηνείας ορισμένων κορυφών με βάση τη σχετική βιβλιογραφία.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημάνουμε ότι τα φάσματα των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών παρουσιάζουν κορυφές στην ίδια φασματική περιοχή (κι εντός των ορίων σφάλματος των μετρήσεων σε σχέση με την τεχνική) και γι' αυτό θα αναπτυχθούν στην ίδια παράγραφο, ενώ οι παρατηρήσεις στα φάσματα των παργασιτών θα αναπτυχθούν σε διαφορετική παράγραφο λόγω του αρκετά διαφοροποιημένου χαρακτήρα τους. Τα αίτια θα αναπτυχθούν παρακάτω.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

4.2. ΟΜΑΔΕΣ ΑΚΤΙΝΟΛΙΘΩΝ, ΤΡΕΜΟΛΙΤΩΝ, ΜΑΓΝΗΣΙΟ-ΚΕΡΟΣΤΙΛΒΩΝ

Τα φάσματα των ορυκτών αυτών παρουσιάζονται στα σχήματα 3.4.1-3.4.8. Κατά τους Lucania *et al.* (2002) στο φάσμα φυσικού ακτινόλιθου υπάρχουν κορυφές στα 445-441, 668, 683, 758-757, 919 και 950cm^{-1}. Αυτές οι κορυφές εμφανίζονται και στα 9 δείγματα. Η κορυφή περίπου στα 459cm^{-1} οφείλεται σε κάμψη του δεσμού Si-O (Gopal *et al.* 2004). Η κορυφή περίπου στα 668cm^{-1} αποδίδεται σε μικρό ποσοστό Fe^{+2} (Hawthorne 1981, Cardmichael 1982, Prasad *et al*. 2000). Οι Gopal *et al.* (2004) αποδίδουν τις κορυφές περίπου στα 685 και 757cm^{-1} σε συμμετρική έκταση του δεσμού Si-O-Si. Οι Lucania *et al.* (2002) και οι Prasad *et al.* (2000) αναφέρονται στις κορυφές περίπου στα 919cm^{-1} και 954-951cm^{-1}, τις οποίες οι πρώτοι τις θεωρούν ως κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα φυσικών ακτινόλιθων, ενώ οι δεύτεροι στο φάσμα φυσικών τρεμολιτών. Η παρουσία των κορυφών στα 919cm^{-1} και 954-951cm^{-1} και στις 3 ομάδες ορυκτών, όπως επίσης και των υπόλοιπων κορυφών που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι αναμενόμενη, αφού εξετάζονται ορυκτά της ίδιας ομάδας που έχουν μικρές διαφορές κυρίως στο ποσοστό των στοιχείων που περιέχουν, αφού όλα τα ορυκτά περιέχουν τα ίδια στοιχεία σε διαφορετικές αναλογίες και κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης. Οι Gopal *et al.* (2004) αποδίδουν την κορυφή στα 954-951cm^{-1} σε έκταση του δεσμού Si-O πάνω στο επίπεδο που ορίζεται από τα δύο στοιχεία σε κατάσταση ισορροπίας του μορίου. Η ερμηνεία αυτή εξηγεί και τη σύγκλιση στο φάσμα των 3 ομάδων των ορυκτών. Οι ίδιοι αποδίδουν σε ασύμμετρη έκταση του δεσμού Si-O-Si την κορυφή περίπου στα 1097-1094cm^{-1}, ενώ στην ύπαρξη αυτής της κορυφής αναφέρονται κι οι Prasad *et al.* (2000). Σε κάμψη του δεσμού OH^- του προσροφημένου νερού αποδίδεται η κορυφή στα 1612cm^{-1} περίπου (Gopal *et al.* 2004). Στην περιοχή 4000-3500cm^{-1} ή περιοχή των υδροξυλίων, όπως έχει επικρατήσει να ονομάζεται, εμφανίζονται οι δεσμοί του OH με μέταλλα. Έτσι, κατά Burns & Greaves (1971) στα 3657cm^{-1} περίπου εμφανίζεται κορυφή όταν οι θέσεις M1M1M3 καταλαμβάνονται από $MgMgFe^{2+}$, ενώ περίπου στα 3671cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή όταν οι θέσεις αυτές καταλαμβάνονται από MgMgMg. Ακόμη, στο φάσμα των αναλυθέντων ορυκτών των τριών αυτών ομάδων παρουσιάζονται κορυφές στα 419, 513-505 και 998-989cm^{-1} για τις οποίες δεν υπάρχουν

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

αναφορές για το δεσμό που αντιπροσωπεύουν στη βιβλιογραφία. Συνήθως στην περιοχή κάτω από τα 600cm^{-1} εμφανίζονται οι δεσμοί κάμψης του πυριτίου και του αργιλίου με το οξυγόνο, που είναι αντίστοιχοι με τους δεσμούς έκτασης των ίδιων στοιχείων κι εμφανίζονται σε περιοχές με μεγαλύτερο κυματάριθμο.

Τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Τ1 και Τ2 έδειξαν ότι οι αμφίβολοι αυτοί ήταν χλωριτιωμένοι. Ο χλωρίτης παρατηρείται και στα φάσματα των δύο δειγμάτων. Σύμφωνα με τους Oinuma & Hayashi (1968) ο χλωρίτης εμφανίζει κορυφές στα 446, 664, 756, 824 και 991cm^{-1}. Οι κορυφές αυτές όμως είναι κοινές και για τα δύο ορυκτά, αφού εμφανίζονται και στο φάσμα των ασβεσταμφιβόλων κι έτσι δεν μπορούν να διακριθούν τα δύο ορυκτά μεταξύ τους σ' αυτή τη φασματική περιοχή. Στην περιοχή των υδροξυλίων όμως, η παρουσία του χλωρίτη είναι εμφανής, καθώς παρουσιάζει ένα «φούσκωμα» στο φάσμα, το οποίο αποτελείται από δύο κορυφές με μεγάλο εύρος στα 3430-3420cm^{-1} και στα 3571cm^{-1}. Η κορυφή στα 3675cm^{-1} οφείλεται και στην παρουσία του χλωρίτη στο δείγμα (Oinuma & Hayashi 1968).

4.3. ΟΜΑΔΑ ΠΑΡΓΑΣΙΤΩΝ

Τα φάσματα των παργασιτών (Σχ. 3.4.9 – 3.4.11) εμφανίζουν κορυφή στα 462-460cm^{-1}, όπου κατά τους Gopal *et al.* (2004) σ' αυτή τη φασματική περιοχή εμφανίζεται η κάμψη του δεσμού Si-O σε φυσικό ακτινόλιθο. Ο δεσμός αυτός έχει κοινά χαρακτηριστικά για όλες τις ασβεσταμφιβόλους και γι' αυτό δεχόμαστε ότι και η κορυφή που εμφανίζεται στην ίδια φασματική περιοχή στο φάσμα των παργασιτών οφείλεται σε κάμψη του δεσμού Si-O, αφού τα ορυκτά αυτά ανήκουν στην ίδια οικογένεια, κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης κι αποτελούνται από τα ίδια χημικά στοιχεία. Κατά τους Prasad *et al.* (2000) η κορυφή στα 644-641cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία ποσοστού Fe^{+2}, όπως επίσης κι η κορυφή στα 665cm^{-1} οφείλεται σε μικρή ποσότητα Fe^{+2}. Η κορυφή στα 683cm^{-1} οφείλεται σε ασύμμετρη έκταση του δεσμού Si-O-Si κατά τους Gopal *et al.* (2004). Στα 919cm^{-1} υπάρχει μια ασθενής κορυφή που οφείλεται σε μικρό ποσοστό Fe^{+2} (Prasad *et al.* 2000),

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ενώ αναφέρεται και ως χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα των φυσικών ακτινόλιθων από τους Lucania *et al*. (2002). Η κορυφή στα 1633-1618cm^{-1} οφείλεται στην κάμψη του δεσμού OH^- του προσροφημένου νερού, ενώ η κορυφή στα 3442cm^{-1} εμφανίζεται μόνο όταν ο κρύσταλλος περιέχει σημαντικό ποσοστό Fe κι οφείλεται στο δεσμό του με το OH (Gopal *et al.* 2004). Πρέπει πάντως να τονιστεί ότι στην παρούσα μελέτη όπου συγκρίνονται διάφορες ασβεσταμφίβολοι η εξήγηση αυτή δεν φαίνεται να ισχύει, καθώς οι παργασίτες περιέχουν 0,150 έως 0,561 ααμτ που είναι λιγότερο από των μαγνησιο-κεροστιλβών που περιέχουν 0,724 έως 1,680 ααμτ. Σύμφωνα με τους Della Ventura *et al.* (2003) η κορυφή περίπου στα 3690cm^{-1} εμφανίζεται σε κρυστάλλους που περιέχουν στη δομή τους Al στις θέσεις M3 και T1, Mg στις θέσεις M1, M2 και M3 και Na στην A θέση. Στα φάσματα όλων των παργασιτών εμφανίζονται ακόμη επτά κορυφές, οι οποίες δεν έχουν αποδοθεί ακόμη σε συγκεκριμένους δεσμούς στοιχείων. Από αυτές, οι κορυφές στα 419cm^{-1} και 513-507cm^{-1} εμφανίζονται και στις ομάδες των ακτινόλιθων, τρεμολιτών και μαγνησιο-κεροστιλβών, ενώ οι κορυφές περίπου στα 984-981, 932, 811-805, 734 και 698-696 cm^{-1} εμφανίζονται μόνο στο φάσμα των παργασιτών.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη φυσικών δειγμάτων 4 ειδών ασβεσταμφιβόλων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier με την τεχνική του δισκίου KBr προέκυψε ότι τα φάσματά τους παρουσιάζουν ομοιότητες σε συγκεκριμένες φασματικές περιοχές όπου εμφανίζονται οι δεσμοί των κοινών τους στοιχείων που καταλαμβάνουν τις ίδιες θέσεις στο πλέγμα των 4 ειδών των ορυκτών.

Συγκεκριμένα, σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν κορυφές περίπου στα 1630-1612, 919, 685-683, 668-665, 513-507, 468-460 και 419cm^{-1}, όπου οι περισσότερες αντιπροσωπεύουν δεσμούς πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου με το οξυγόνο (η αντιστοίχιση των κορυφών με τους δεσμούς γίνεται στο κεφάλαιο 4). Με βάση λοιπόν τους Lucania *et al*. (2002) που υποστηρίζουν ότι οι φυσικοί ακτινόλιθοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές στα 919, 683, 666 και 445-441cm^{-1} συμπεραίνουμε ότι οι παραπάνω φασματικές περιοχές είναι χαρακτηριστικές και για τα τέσσερα είδη των ασβεσταμφιβόλων που μελετώνται στην παρούσα διατριβή. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού είναι μέλη της ίδιας ομάδας, περιέχουν στη δομή τους τα ίδια χημικές μονάδες και κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης.

Τα φάσματα των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών εμφανίζουν επιπλέον, κάποιες κορυφές στις ίδιες όμως φασματικές περιοχές και δεν είναι δυνατό καταρχήν να διακριθούν τα τρία είδη μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι και στα τρία είδη στις ίδιες θέσεις στη δομή τους κατανέμονται τα ίδια χημικά στοιχεία. Από τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων προέκυψε ότι τα τρία είδη δεν έχουν αξιοσημείωτες διαφορές στα ποσοστά των οξειδίων των κύριων στοιχείων τους και βρίσκονται κοντά στα όρια που τα διαχωρίζουν στις τρεις κατηγορίες. Ακόμη, η δομή της κυψελίδας τους είναι παρόμοια, με πολύ μικρές διαφορές στις διαστάσεις των αξόνων της και της γωνίας β. Σπουδαίο ρόλο παίζει βέβαια και το γεγονός ότι μελετώνται φυσικά δείγματα, όπου είναι σχεδόν αδύνατο να παρατηρηθεί πλήρως ταξινομημένη δομή. Τα στοιχεία που βρίσκονται στη «γειτονική περιοχή» ενός δεσμού, μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά του

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ασκώντας του μια ασθενή δύναμη. Στην ήδη πολύπλοκη δομή των αμφιβόλων έρχεται να προστεθεί σ' αυτή την παράμετρο και η κατάληψη της Α θέσης, που ενώ στο γενικό χημικό τύπο των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών θεωρείται ότι παραμένει κενή (Leake *et al.* 2003) από τις χημικές αναλύσεις με EDS των δειγμάτων προκύπτει ότι καταλαμβάνεται μερικώς από ιόντα Na και K. Οι μικρές αυτές διαφοροποιήσεις στα στοιχεία των δεσμών που σα συνέπεια έχουν την αλλαγή του μήκους τους, η ατελώς ταξινομημένη δομή και η πλήρωση μέρους των θεωρητικά κενών θέσεων των ασβεσταμφιβόλων μεταβάλλουν το μήκος και τις γωνίες μεταξύ των δεσμών τους κι επηρεάζουν τη συχνότητα της δόνησής τους. Στο φάσμα των ορυκτών οι μεταβολές αυτές αποτυπώνονται ως μετατόπιση μερικών cm^{-1} των κορυφών. Η μελέτη των μεταβολών αυτών είναι μια αρκετά επίπονη διαδικασία κι εκφεύγει του σκοπού της παρούσας εργασίας. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών, που όπως θα δούμε παρακάτω δεν εμφανίζονται στους παργασίτες, βρίσκονται περίπου στα 3671, 3660-3658, 1097-1094, 998-989, 954-951, 757 και 445-441cm^{-1}.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα των παργασιτών που τους διαχωρίζουν από τα άλλα είδη εμφανίζονται περίπου στα 3690, 3442, 984, 932, 811-805, 734 και 698-696cm^{-1}. Οι διαφορές αυτές στο φάσμα τους, από τα φάσματα των άλλων δειγμάτων, οφείλονται πιθανότατα στις διαφορές που παρουσιάζει η δομή του πλέγματός τους σε σχέση με το πλέγμα των άλλων ειδών. Το γεγονός ότι η θέση Α στους παργασίτες δεν είναι θεωρητικά κενή, αλλά καταλαμβάνεται κυρίως από Na και το ποσοστό του Al, που είναι πολύ μεγαλύτερο, διαφοροποιούν τα χαρακτηριστικά των δεσμών τους από τα χαρακτηριστικά των άλλων τριών ειδών και μπορούν να προκαλέσουν μετατόπιση των κορυφών μερικών δεκάδων cm^{-1} ή ακόμη και στην επικάλυψη, την εμφάνιση νέων ή την εξαφάνιση κορυφών.

Άρα, συμπερασματικά θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι:

1. Τα φάσματα FTIR των ασβεσταμφιβόλων, και πιο συγκεκριμένα των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών, των μαγνησιο-κεροστιλβών και των παργασιτών παρουσιάζουν τις εξής, κοινές για όλα τα ορυκτά κορυφές, 1630-1612cm^{-1} (κάμψη του δεσμού OH^- του προσροφημένου νερού), 685-683cm^{-1} (συμμετρική έκταση του δεσμού Si-O-Si), 668-665cm^{-1} (μικρό ποσοστό Fe^{2+}),

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

468-460cm^{-1} (κάμψη του δεσμού Si-O), 919, 513-507 και 419cm^{-1} (δεν υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για το δεσμό που αντιπροσωπεύουν).

2. Τα φάσματα των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών εμφανίζουν επιπλέον κορυφές στα 3671cm^{-1} (MgMgMg στις θέσεις M1M1M3), 3660-3658cm^{-1} ($MgMgFe^{2+}$ στις θέσεις M1M1M3), 1097-1094cm^{-1} (ασύμμετρη έκταση του δεσμού Si-O-Si), 954-951cm^{-1} (έκταση του δεσμού Si-O), 757cm^{-1} (συμμετρική έκταση του δεσμού Si-O-Si), 998-989 και 445-441cm^{-1} (δεν υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για το δεσμό που αντιπροσωπεύουν).

3. Οι παργασίτες εμφανίζουν επιπλέον κορυφές στα 3690cm^{-1} (παρουσία Al στις θέσεις M3 και T1, Mg στις θέσεις M1, M2 και M3 και Na στη θέση A), 3442cm^{-1} (σημαντικό ποσοστό Fe), 984, 932, 811-805, 734 και 698-696cm^{-1} (δεν υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για το δεσμό που αντιπροσωπεύουν) που δεν εμφανίζουν οι προηγούμενες τρεις ομάδες και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ασφαλή διάκρισή τους με τη μέθοδο FTIR.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκαν 11 δείγματα ασβεσταμφιβόλων, προερχόμενα είτε από δημοσιευμένη διδακτορική διατριβή, είτε από συλλογές Μουσείων. Για την ταυτοποίησή τους τα δείγματα αναλύθηκαν με Μικροαναλυτή EDS και με Περιθλασιμετρία Κόνεως με Ακτίνες Χ (PXRD). Από τις αναλύσεις αυτές, που τα αποτελέσματά τους συμπίπτουν, προέκυψε ότι τα δείγματα είναι: 2 ακτινόλιθοι (A1 και A2), 3 τρεμολίτες (T1, T2 και T3), 3 μαγνησιο-κεροστίλβες (H1, H2 και H3) και 3 παργασίτες (P1, P2 και P3). Κατόπιν αναλύθηκαν τα δείγματα με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμούς Fourier (FTIR), όπου λήφθηκαν φάσματα διαπερατότητας με την τεχνική του δισκίου KBr στην περιοχή του μεσαίου υπερύθρου (MIR). Από τη μελέτη των φασμάτων τους προέκυψε ότι και τα 4 είδη ασβεσταμφιβόλων παρουσιάζουν παρόμοια φάσματα. Συγκεκριμένα, και στα 4 είδη εμφανίζονται κοινές κορυφές στα 1630-1612, 919, 685-683, 668-665, 513-507, 468-460, και 419cm^{-1}. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού αποτελούν μέλη της ίδιας ομάδας ορυκτών, κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης κι έχουν παρόμοιο χημικό τύπο. Τα φάσματα των ακτινόλιθων, των τρεμολιτών και των μαγνησιο-κεροστιλβών εμφανίζουν επιπλέον κοινές κορυφές στα 3671, 3660-3658, 1097-1094, 998-989, 954-951, 757 και 445-441cm^{-1} και δεν μπορεί να γίνει περαιτέρω διάκριση των ειδών μεταξύ τους. Οι μικρές διαφορές της δομής αλλά και της σύστασή τους καθώς και το γεγονός ότι είναι φυσικά δείγματα δικαιολογεί την ομοιότητα αυτή. Στα φάσματα των παργασιτών εμφανίζονται επιπλέον των κοινών κορυφών και κορυφές στα 3690, 3442, 984, 932, 811-805, 734 και 698-696cm^{-1} που δεν εμφανίζονται στους ακτινόλιθους, στους τρεμολίτες και στις μαγνησιο-κεροστίλβες και τα διαφοροποιούν αρκετά από τα φάσματα των 3 άλλων. Η εμφάνιση των διαφορών αυτών οφείλεται πιθανότατα στην αρκετά διαφοροποιημένη δομή του πλέγματός τους σε σχέση με τα άλλα 3 είδη και στην κατάληψη της θέσης A κυρίως από Na.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Addison, W. E. & White, A.D. (1968): Spectroscopic evidence for the siting of lithium ions in a riebeckite. Mineral. Mag., **36**, 743-745.

Bancroft, G. M., Burns R. G. & Maddock, A. G. (1967a): Determination of cation distribution in the cummingtonite-grunerite series. Am. Mineral., **52**, 1009-1026.

Barnes, V. E. (1930): Changes in hornblende at about 800^{o}C. Am. Mineral., **15**, 393-417.

Bown, G. M. (1966): A new amphibole polymorph in intergrowth with tremolite: clino-anthophyllite? (Abstr.). Am. Mineral., **51**, 259-260.

Burns, R. G. & Greaves, C. J. (1971): Correlations of infrared and Mössbauer site-population measurements of actinolites. Am. Mineral., **56**, 2010-2033.

Cameron, M., Sueno, S., Prewitt, C. T. & Papike, J. J. (1973b): High-temperature crystal chemistry of Na-fluor-richterite (Abstr.). Trans. Amer. Geophys. Union, **54**, 1230.

Cardmichael, R. S. (1982): Handbook of physical properties of rocks. Vol. II. CRC Press, Florida.

Chigavera, O. G., Grum-Grzhimailo, S. V. & Fedoseev, A. D. (1969): Spectrophotometric study of synthetic fibrous fluor-amphiboles. Zap. Vses. Mineral. Obschchest., **98**, 96-101.

Clark, R. N. (2004): Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry and remote sensing, King, P. L., Ramsey, M. S. & Swayze, G. A. (Eds). Mineralogical Association of Canada, Short Course, **33**, 17-55.

Colville, A. A. & Gibbs, G. V. (1965): Refinement of the crystal structure of riebeckite (Abstr.). Geol. Soc. America, Special Paper, **82**, 31.

Colville, P., Ernst, W. G. & Gilbert, M. C. (1966): Relationships between cell parameters and chemical compositions of monoclinic amphiboles. Am. Mineral., **51**, 1727-1754.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1963): Rock-forming minerals, 2, Chain silicates: John Wiley and Sons, Inc., New York, 379 pp.

Della Ventura, G., Hawthorne, F. C., Robert, J.-L. & Iezzi, G. (2003): Synthesis and infrared spectroscopy of amphiboles along the tremolite-pargasite join. Eur. J. Mineral., **15**, 341-347.

Ernst, W. G. (1968): Amphiboles: Crystal chemistry, phase relations and occurance. Springen-Verlag, Berlin, 115 pp.

Fedoseev, A. D., Makarova, T. A., Nesterchuk, N. I. & Sipovskii, D. P. (1968): Hydrothermal synthesis of fibrous amphiboles and study of some of their properties. Krist. Tech., **3**, 95-100.

Gibbs, G. V., Bloss, F. D. & Shell, H.R. (1960): Protoamphibole, a new polytype. Am. Mineral., **45**, 974-989.

Gibbs, G. V. (1964): Crystal structure of protoamphibole. Mineral. Soc. Amer. Spec., Paper **2**, 101-110.

Gibbs, G. V. (1969): The crystal structure of protoamphibole (Abstr.). Geol. Soc. Amer. Spec., Paper **82**, 71.

Gibbs, G. V. & Prewitt, C. T. (1968): Amphibole cation site disorder (Abstr.). Int. Mineral. Assoc. Pap. Proc. 5^{th} Gen. Meet., Mineral. Soc., London, 334-335.

Goldman, D. A. (1977): Crystal-field and Mössbauer applications to the study of site distribution and electronic properties of ferrous iron in minerals with emphasis on calcic amphiboles, orthopyroxene and cordierite. PhD. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, CA.

Goldman, D. A. & Rossman, G. R. (1977): The identification of Fe^{2+} in the M4 site of calcic amphiboles. Am. Mineral., **62**, 205-216.

Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V. & Rao, J. L. (2004): EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of actinolite mineral. Acta Spec., **60**, 2441-2448.

Grebenshchikov, R. G., Romanov, D. P., Sipovskii, D. P. & Kosulina, G. I. (1974): Structure of germanate hydroxyamphibole. Zhur. Prikl. Khimii, **47**, 1905-1910.

Hafner, S. S. & Huckenholz, H. G. (1971): Mössbauer spectrum of synthetic ferridiopside. Nature, **233**, 9-11.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Hawthorne, F. C. (1976): The crystal chemistry of the amphiboles. V. The structure and chemistry of arfvedsonite. Canadian Mineral., **14**, 346-356.

Hawthorne, F. C. (1981): Crystal chemistry of the amphiboles. In Amphiboles and other hydrous pyriboles – Mineralogy, Veblen, D. R. (Ed), Reviews in Mineralogy, MSA, **9A**, 1-102 pp.

Hawthorne, F. C. (1988): Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, MSA, **18**, 698 pp.

Hawthorne, F. C. & Grundy, H. D. (1977a): The crystal chemistry of the amphiboles. III. Refinement of the crystal structure of a sub-silicic hastingsite. Mineral. Mag., **41**, 43-50.

Hawthorne, F. C. & Grundy, H. D. (1977b): The crystal structure and site-chemistry of a zincian tirodite by least-squares refinement of X-ray and Mössbauer data. Canadian Mineral., **15**, 309-320.

Hawthorne, F. C. & Grundy, H. D. (1978): The crystal chemistry of the amphiboles. VII. The crystal structure and site-chemistry of potassian ferri-taramite. Canadian Mineral., **16**, 53-62.

Heritsch, H., Paulitsch, P. & Walitzi, E. M. (1957): Die Struktur von Karinthin und einer barroisitschen Hornblende. Tschermaks Mineral. Petrol. Mitt., **6**, 215-225.

Hirschmugl, C. (2004): An introduction to infrared spectroscopy for geochemistry and remote sensing, in infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry and remote sensing, King, P. L., Ramsey, M. S. & Swayze, G. A. (Eds). Mineralogical Association of Canada, Short Course, **33**, 1-16.

Kellner, R., Mermet, J. -M., Otto, M. & Wildmer, H. M. (1998): Analytical Chemistry. Wiley – VCH, 916 pp.

Klein, C. & Ito, J. (1968): Zincian and manganoan amphiboles from Franklin, New Jersey. Am. Mineral., **53**, 1264-1275.

Knorring, O., von & Hornung, G. (1961): On the lithium amphibole holmquistite, from Benson pegmatite mine, Mtoko, Southern Rhodesia. Mineral. Mag., **32**, 731-735.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Kohn, J. A. & Comeforo, J. E. (1955): Synthetic asbestos investigations II. X-ray and other data on synthetic fluor-richterite, -edenite and -boron edenite. Am. Mineral., **40**, 410-421.

Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A. J., Ferraris, G., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Schumacher, J. C., Stephenson, N. C. N. & Whittaker, E. J. W. (2003): Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendations. Canadian Mineral., **41**, 1355-1362.

Leake, B. E. (1978): Nomenclature of amphiboles. Canadian Mineral., **16**, 501-520.

Leake, B. E., Wooley, A. R., Arps, C. E. S., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J. A., Maresh, W. V., Nickel, E. H., Rock, N. M. S., Schumacher, J. C., Smith, D. C., Stephenson, N, C., N., Ungaretti, L., Whittaker, E. J. W. & Youzhi, G. (1997): Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Canadian Mineral., **35**, 219-246.

Lucania, J. P., Berets, S. L., Milosevic, M., Gremlich, H.-U. & Schmitt, J. (2002): The identification of geological samples using single reflection diamond ATR FTIR spectroscopy. Paper 2079P, Pittsburgh Conference.

Lyons, P. C. (1976): The chemistry of riebeckite of Massachusetts and Rhode Island. Mineral. Mag., **40**, 474-479.

Maresch, W. V. & Langer, K. (1976): Synthesis, lattice constants and OH-valence vibrations of an orthorhombic amphibole with excess OH in the system Li_2O-MgO-SiO_2-H_2O. Contrib. Mineral. Petrol., **56**, 27-34.

McMurry, J. (2004): Οργανική Χημεία. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 4η Έκδοση, 771 σ.

Moore, P. B. (1968a): Joesmithite, a new amphibole-like mineral from Langban. Arkiv. Mineral. Geol., **28**, 487-492.

Moore, P. B. (1968b): The crystal structure of Joesmithite: a preliminary note. Mineral. Mag., **36**, 876-879.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Moore, P. B. (1969): Joesmithite: A novel amphibole crystal chemistry. Mineral. Soc. Amer. Spec., Paper **2**, 111-115.

Nesterchuk, N. I., Makarova, T. A. & Fedoseev, A. D. (1968): Hydrothermal synthesis of fibrous sodium-cobalt amphibole. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **179**, 106-107.

Nicholls, G. D. & Zussman, J. (1955): The structural formula of a hydrous amphibole. Mineralog. Mag., **30**, 717-722.

Nickel, E. H. (1992): Solid solutions in mineral nomenclature. Canadian Mineral., **30**, 231-234.

Oinuma, K. & Hayashi, H. (1968): Infrared spectra of clay minerals. J. Toyo Univ., Gen. Educ. (Nat. Sci.), **9**, 57-98.

Papike, J. J., Ross, M. & Clark, J. R. (1969): Crystal chemical characterization of clinoamphiboles based on five new refinements. Mineral. Soc. Amer. Spec., Paper **2**, 117-136.

Papike, J. J. & Clark, J. R. (1968): The crystal structure and cation distribution of glaucophane. Am. Mineral., **53**, 1156-1173.

Prasad, P. S. R., Sarma, L. P., Gowd, T. N. & Krishnamurthy, A. S. R. (2000): Structural modifications in natural tremolites: Spectroscopic studies. Current Science, **78**, 729-734.

Prewitt, C. T. (1963): Crystal structures of two synthetic amphiboles. Geol. Soc. Amer. Ann. Meet. Prog., New York, 132-133**A**.

Sipovskii, D. P., Grebenshchikov, R. G. & Makarova, T. A. (1972): New chemical compound fibrous amphibole-like germanate. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **205**, 404-406.

Ungaretti, L., Mazzi, F., Rossi, G. & Dal Negro, A. (1978): Crystal-chemical characterization of blue amphiboles. Proc. 11th IMA General Mtg., Rock-forming minerals, Nauka, Moscow, 82-110 pp.

Ungaretti, L., Smith, D. C. & Rossi, G. (1981): Crystal-chemistry by X-ray structure refinement and electron microprobe analysis of a series of sodic-calcic to alkali amphiboles from Nybö eclogite pod, Norway. Bulletin de Minéralogie, **104**, 400-412.

Virgo, D. (1972): ^{57}Fe Mössbauer analysis of Fe^{3+} clinopyroxenes. Carnegie Inst. Wash. Yearbook **71**, 534-538.

Warren, B. E. (1929): The structure of tremolite. Z. Kristallog., **72**, 42-57.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Warren, B. E. (1930): The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles. Z. Kristallog., **72**, 493-517.

Warren, B. E. & Modell, D. I. (1930a): The structure of enstatite. Z. Kristallog., **75**, 1-16.

Warren, B. E. & Modell, D. I. (1930b): The structure of anthophyllite. Z. Kristallog., **75**, 161-178.

Whittaker, E. J. W. (1949): The structure of Bolivian crocidolite. Acta Crystallogr., **2**, 291-298.

Wilkins, R. W. T., Davidson, L. R. & Ross, J. R. (1970): Occurrence and infrared spectra of holmquistite and hornblende from Mt. Marion, near Kalgoorlie, Western Australia. Contrib. Mineral. Petrol., **28**, 280-287.

Χριστοφίδης, Γ. & Σολδάτος, Τ. (1998): Πετρογενετικά Ορυκτά. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., 197 σ.

Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.